

QUÍMICA GENERAL II (Grau de Química)

Tema 1

L'energia de les reaccions químiques

CONTINGUT

1. **Conceptes bàsics. Sistemes, variables i processos**
2. **Energia, calor i treball. 1^r Principi de la Termodinàmica**
3. **Entalpia de les reaccions químiques**
4. **Equacions termoquímiques. Llei de Hess**
5. **Entalpies estàndard de formació**
6. **Capacitat calorífica**
7. **Calor de reacció i calorimetria**
8. **Variació de l'entalpia de reacció amb la temperatura. Equació de Kirchhoff**

1. CONCEPTES BÀSICS. SISTEMES, VARIABLES I PROCESSOS

- **Sistema:** Part macroscòpica de l'univers objecte d'estudi
- **Entorn:** Resta de l'univers
- **Univers termodinàmic:** Sistema + Entorn

Tipus de sistemes segons la interacció amb l'entorn



Obert

Tancat

Aïllat

Els sistemes es presenten de diferents formes: **ESTATS**

caracteritzats per **VARIABLES** termodinàmiques

(Ex: T, P, V, m, ρ , composició química, ...)

Tipus de variables

```
graph TD; A[Tipus de variables] --> B[Intensives]; A --> C[Extensives];
```

Intensives

- No depenen de la quantitat de matèria del sistema
- Ex: T, P, ρ
- No són additives

Extensives

- Depenen de la quantitat de matèria del sistema
- Ex: m, V
- Són additives

FUNCIONS D'ESTAT

- 1) En assignar valors a unes quantes, els valors de la resta queden determinats automàticament
- 2) Quan canvia l'estat d'un sistema, els canvis de les funcions únicament depenen dels estats inicial i final del sistema i no de com s'aconsegueix el canvi

$$\Delta X = X_{\text{final}} - X_{\text{inicial}}$$



Equacions d'estat: Relacionen funcions d'estat (ex: $PV = nRT$)

Quan alguna de les variables d'estat canvia amb el temps



PROCÉS termodinàmic

Tipus de
processos

- **Isoterm** (T constant)
- **Isobàric** (P constant)
- **Isocor** (V constant)
- **Adiabàtic** ($Q = 0$)
- **Cíclic** (estat final = estat inicial)
- **Infinitesimal** (dX)

Reversible (T.2)

Sistema sempre infinitesimalment pròxim a l'equilibri. Un canvi infinitesimal en les condicions **pot invertir** el procés

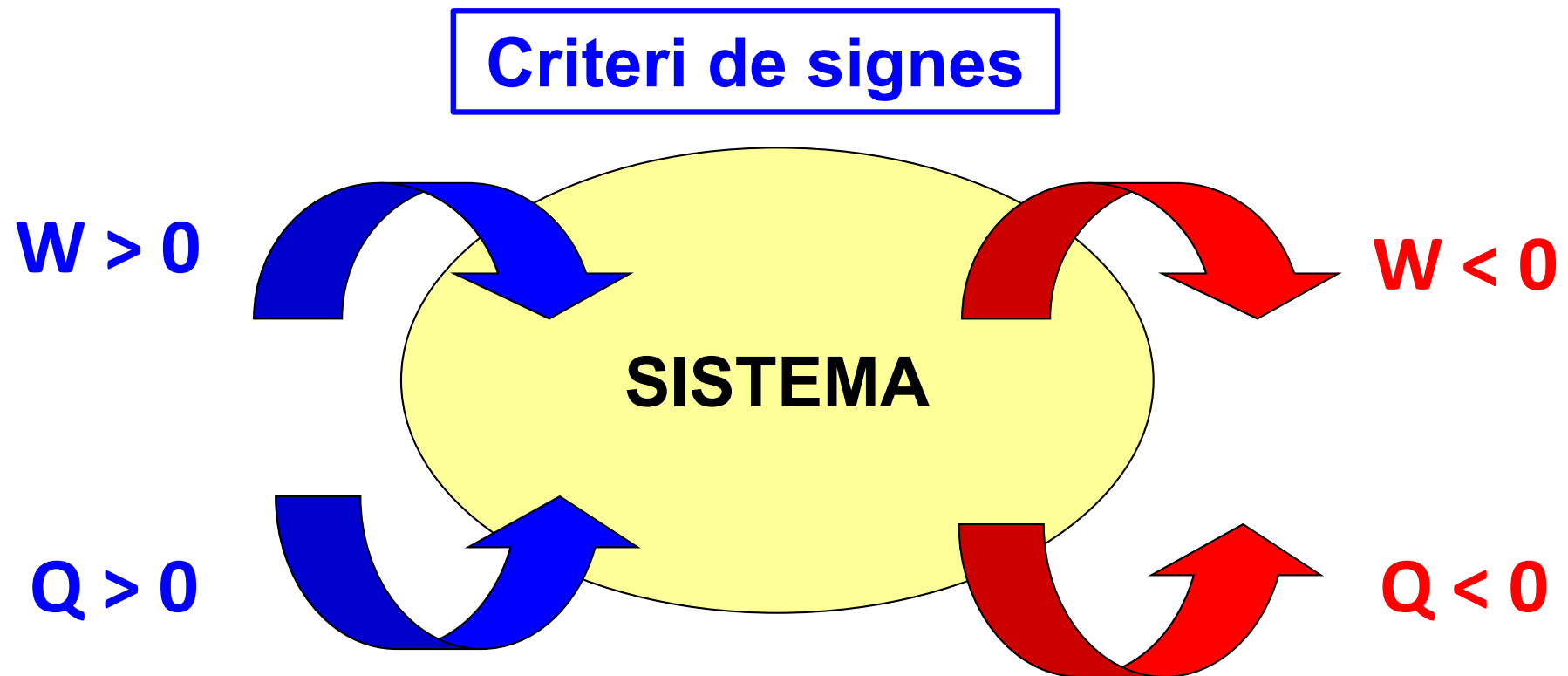
Irreversible (T.2)

Un canvi infinitesimal en les condicions **NO produeix** un canvi de sentit en la transformació

2. ENERGIA, CALOR I TREBALL.

1r PRINCIPI DE LA TERMODINÀMICA

Energia: Capacitat que té un sistema per produir treball o per subministrar calor

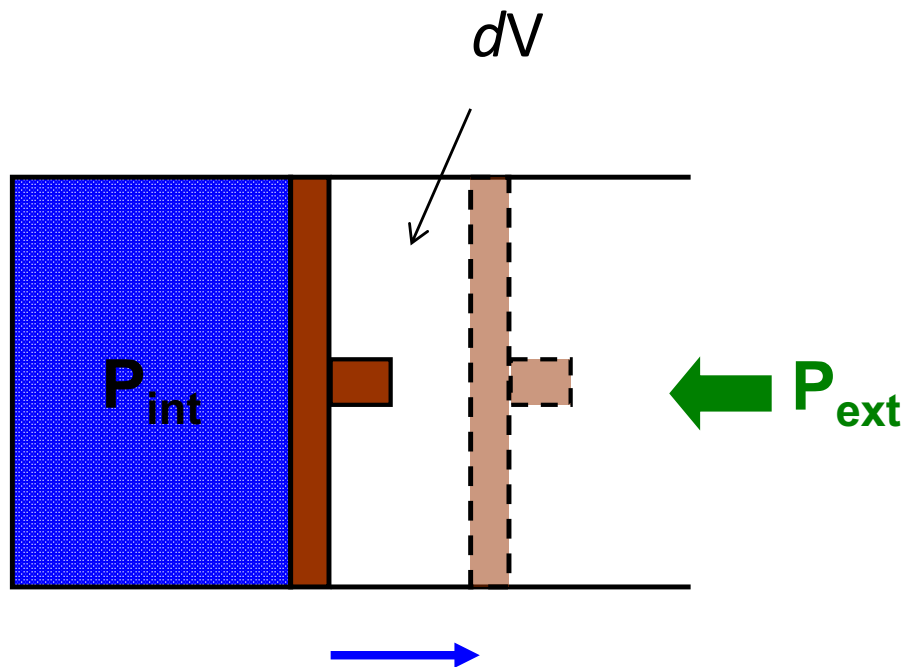


TREBALL

$$dW = F \cdot dl$$

Unitats SI: Joule

Treball d'expansió / compressió dels gasos



$$dW = - P_{ext} \cdot dV$$

$$W = - \int_1^2 P_{ext} \cdot dV$$

Expressió general

Casos particulars

1) Expansió contra una P_{ext} constant

$$W = -P_{\text{ext}} \int_1^2 dV = -P_{\text{ext}} (V_2 - V_1) = -P_{\text{ext}} \cdot \Delta V$$

2) Expansió en el buit

$$P_{\text{ext}} = 0 \rightarrow W = 0$$

El treball NO és funció d'estat

No és una propietat característica del sistema

És una manera d'intercanviar energia, una “energia en trànsit”

CALOR

Un sistema cedeix E en forma de Q si es transfereix com a resultat d'una diferència de T entre el sistema i l'entorn

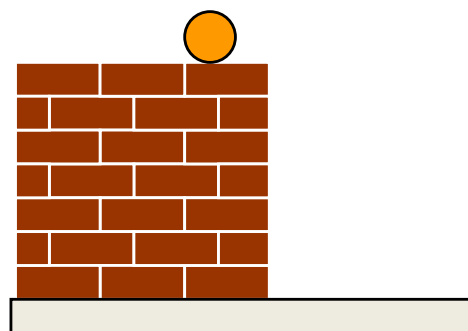
Unitat SI: Joule

$1 \text{ cal} = 4,18 \text{ J}$

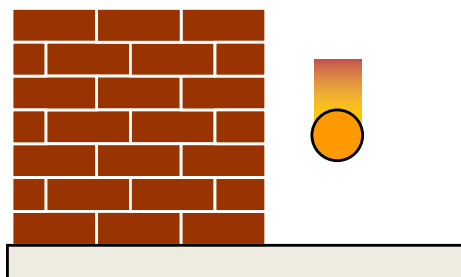
La calor NO és funció d'estat

No és una propietat característica del sistema
És una manera d'intercanviar energia, una “energia en trànsit”

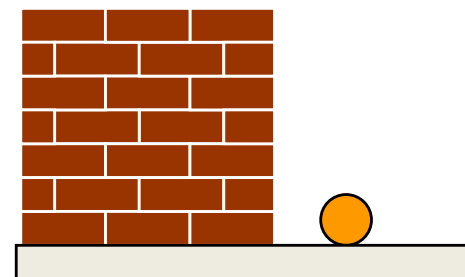
ENERGIA INTERNA



E_{pot}



E_{cin}



?

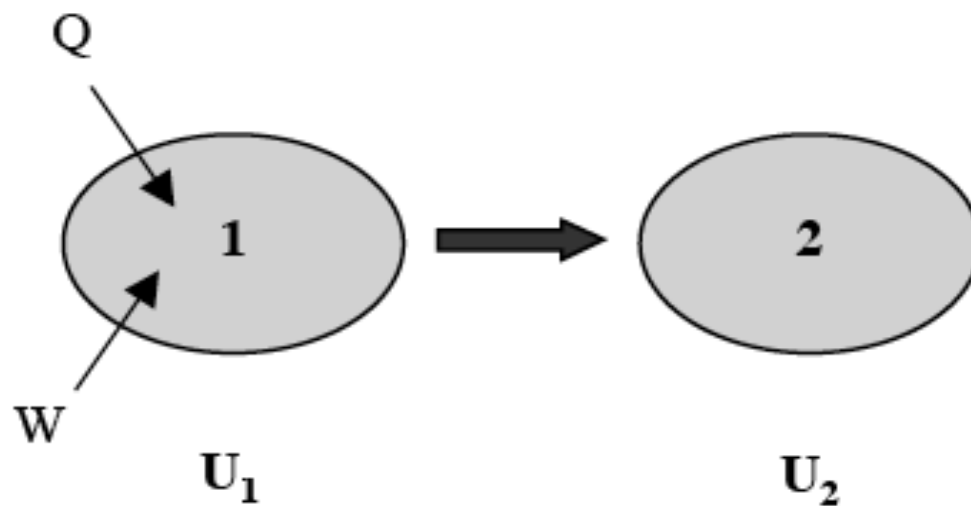
Energia interna (U)

(Suma d'energies a nivell molecular)

Funció d'estat

Magnitud extensiva

Com es pot canviar l'energia interna U d'un sistema tancat?



Il·lustració del principi de conservació de l'energia aplicat a un sistema termodinàmic

$$U_1 + Q + W = U_2$$

1^r Principi de la Termodinàmica

$$U_2 - U_1 = \Delta U = Q + W$$

Sistema aïllat: $\Delta U = 0 \rightarrow U = \text{constant}$

Procés a V constant

$$V_2 = V_1 \quad dV = 0$$

$$W = - \int_1^2 P_{\text{ext}} \cdot dV = 0$$

$$\Delta U = Q + 0 = Q_v$$

**Nou significat per ΔU
Ens dóna una forma de determinar ΔU**

3. ENTALPIA DE LES REACCIONS QUÍMIQUES

$$H = U + PV$$

Entalpia
(H)

Funció d'estat
Propietat extensiva
Unitats d'energia

Procés a P constant

$$\Delta U = Q_p + W = Q_p - P_{\text{ext}} \Delta V = Q_p - P \Delta V$$

$$Q_p = \Delta U + P \Delta V = \Delta(U + PV) = \Delta H$$

Relació entre ΔH i ΔU

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(PV) \xrightarrow[\text{P constant}]{\text{Si}} \Delta H = \Delta U + P\Delta V$$

Si intervenen únicament **fases condensades**: $\Delta H \cong \Delta U$

Si intervenen **gasos**: $P\Delta V = \Delta(nRT) = \Delta n RT$ (T ct)

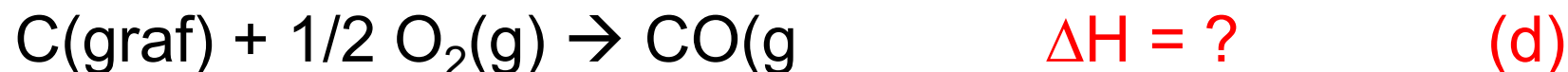
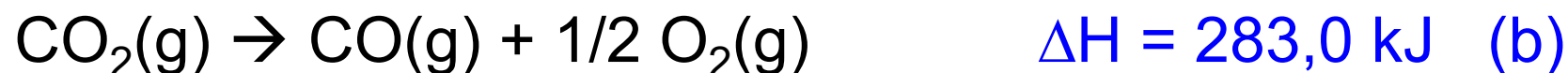
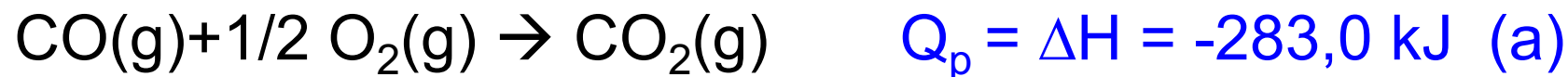
$$\Delta H = \Delta U + \Delta(PV) = \Delta U + \Delta n_g RT$$

$$\Delta n_g = \sum_p n_p(g) - \sum_r n_r(g)$$

4. EQUACIONS TERMOQUÍMIQUES. LLEI DE HESS

Entalpia de reacció: increment o canvi d'entalpia que té lloc durant la reacció

$\Delta H < 0$ (R. exotèrmiques) ; $\Delta H > 0$ (R. endotèrmiques)

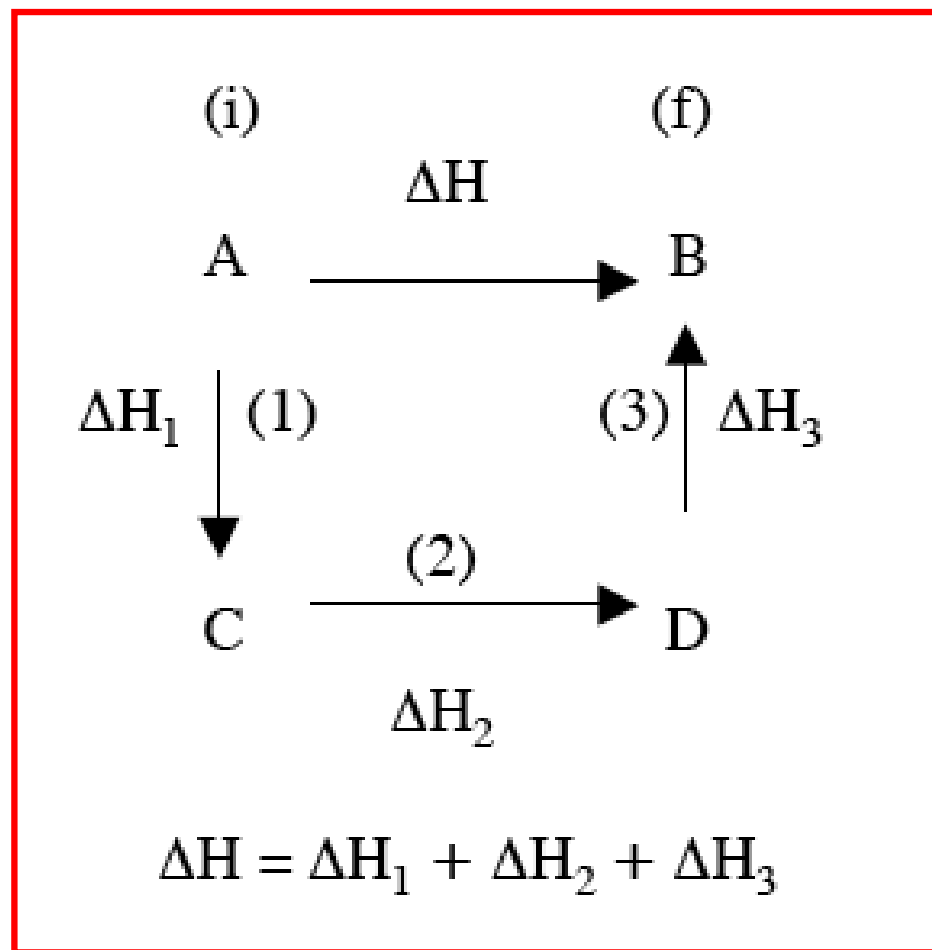


$$(b) + (c) = (d) \quad \Delta H_d = \Delta H_b + \Delta H_c = -110,5 \text{ kJ}$$

(a), (b), (c) i (d): EQUACIONS TERMOQUÍMIQUES

LLEI de HESS

El canvi tèrmic a P ct (ΔH) o a V ct (ΔU) és el mateix, tant si es realitza en una etapa o en diferents etapes el pas de l'estat inicial a l'estat final



**Germain
Henri Hess**
(1802-1850)

5. ENTALPIA ESTÀNDARD DE FORMACIÓ

Estat estàndard d'una substància: la seua forma pura més estable a la P d'1 bar i a la T que s'indique (**conveni**)

Element A (1 bar,T) : $H^\circ_A = 0$ (conveni)

Entalpia estàndard de formació (ΔH_f°) d'un compost: Entalpia estàndard de reacció en la formació d'un mol del compost a partir dels seus elements, tots en estat estàndard (**valors tabulats**)



$H^\circ (\text{compost}) = \Delta H_f^\circ (\text{compost})$

$$\Delta H^\circ = \sum_p \nu_p \Delta H_{f,p}^\circ - \sum_r \nu_r \Delta H_{f,r}^\circ$$

6. CAPACITAT CALORÍFICA

Capacitat calorífica d'una substància: Q necessària per augmentar 1 grau la seua T. $C = d'Q / dT$ (Unitats: J K⁻¹ (SI))

Calor específica d'una substància: Q necessària per augmentar 1 grau la T d'una unitat de massa.
(Unitats: J kg⁻¹ K⁻¹ (SI); cal g⁻¹ K⁻¹; J g⁻¹ K⁻¹)

Calor molar d'una substància: Q necessària per augmentar 1 grau la T d'un mol de substància. (Taula 2.2 p. 41)
(Unitats: J mol⁻¹ K⁻¹ (SI); cal mol⁻¹ K⁻¹)

$$C_p = \frac{C_p}{n} = \frac{1}{n} \frac{d'Q_p}{dT} = \frac{1}{n} \frac{dH}{dT}$$

$$C_v = \frac{C_v}{n} = \frac{1}{n} \frac{d'Q_v}{dT} = \frac{1}{n} \frac{dU}{dT}$$

Capacitat calorífica: Variable extensiva

Calor específica i calor molar: Variables intensives

Quina serà la quantitat de **Q** necessària per canviar la **T** de **n** mols de substància des de **T₁** a **T₂**?

A **P** constant:

$$Q_p = n \int_{T_1}^{T_2} c_p dT \rightarrow \text{Si } c_p = \text{ct} \rightarrow Q_p = n c_p (T_2 - T_1) = n c_p \Delta T$$

A **V** constant:

$$Q_v = n \int_{T_1}^{T_2} c_v dT \rightarrow \text{Si } c_v = \text{ct} \rightarrow Q_v = n c_v (T_2 - T_1) = n c_v \Delta T$$

7. CALOR DE REACCIÓ I CALORIMETRIA

Calor de reacció (Q_r): quantitat de Q intercanviada entre un sistema i l'entorn quan té lloc una reacció a T constant

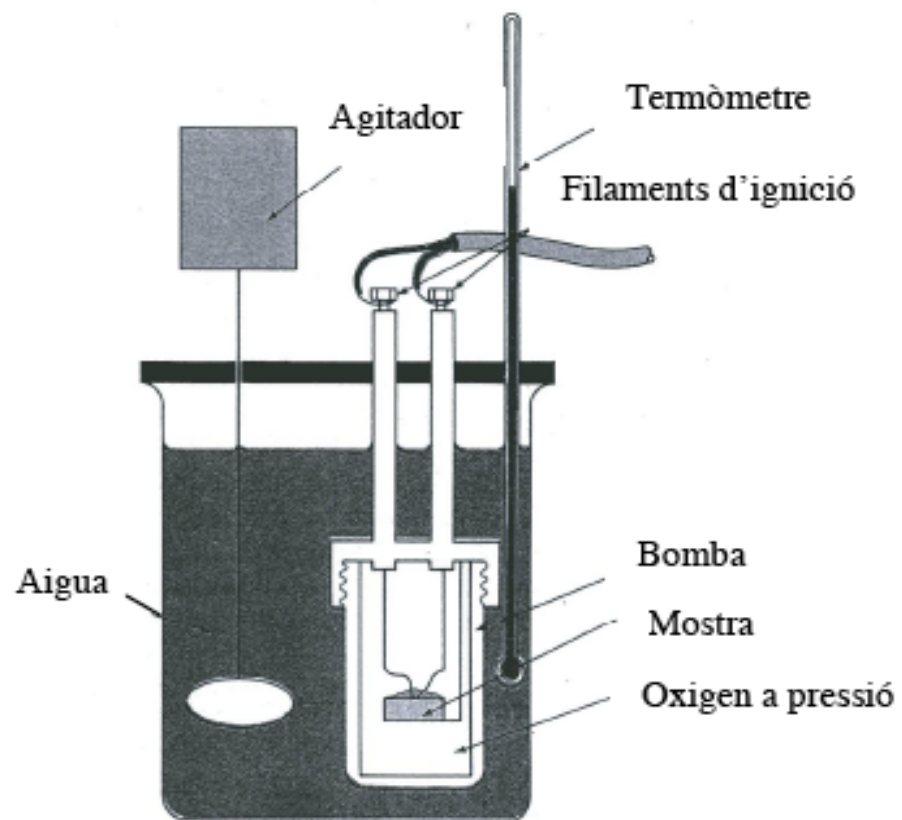
Reacció exotèrmica: $Q_r < 0$; **Reacció endotèrmica:** $Q_r > 0$

Calorimetria: mesura experimental de les Q de reacció

Calorímetre: instrument (aïllat) per mesurar la Q de reacció

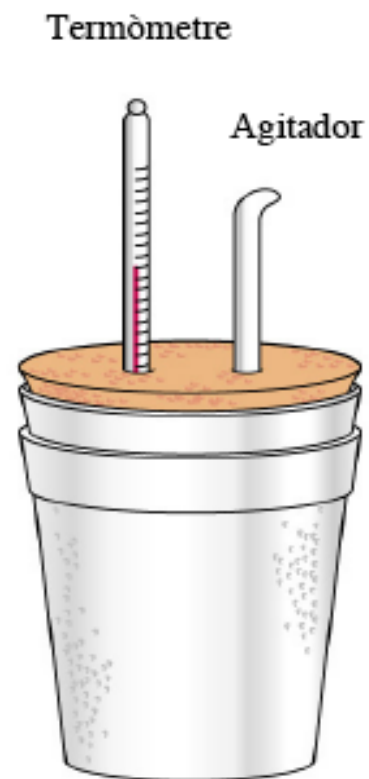
a) Calorímetre a V constant o bomba calorimètrica: $Q_v = \Delta U$

b) Calorímetre a P constant: $Q_p = \Delta H$



(a)

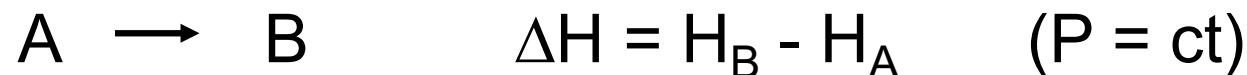
(a) Bomba calorimètrica



(b)

(b) Calorímetre per a dissolucions

8. VARIACIÓ DE L'ENTALPIA DE REACCIÓ AMB LA TEMPERATURA



$$\frac{d\Delta H}{dT} = \Delta C_p$$

$$\Delta C_p = \sum_p \nu_p c_p(\text{prod}) - \sum_r \nu_r c_p(\text{react})$$

Equació de Kirchhoff

$$\int_{T_1}^{T_2} d\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT \quad \Delta H_2 = \Delta H_1 + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT$$

a) $\Delta C_p = \text{ct}$

b) $\Delta C_p \neq \text{ct}$

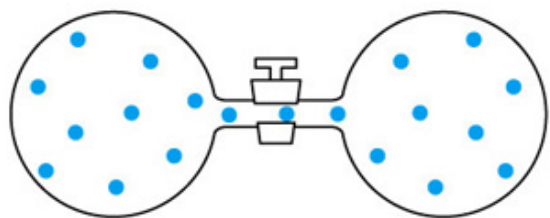
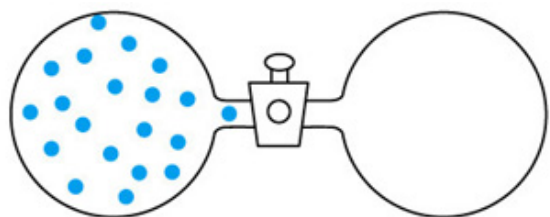
QUÍMICA GENERAL II

(Grau de Química)

Tema 2

La direcció del canvi químic

*Per què uns processos tenen lloc
en un sentit i no en el contrari?*



CONTINGUT

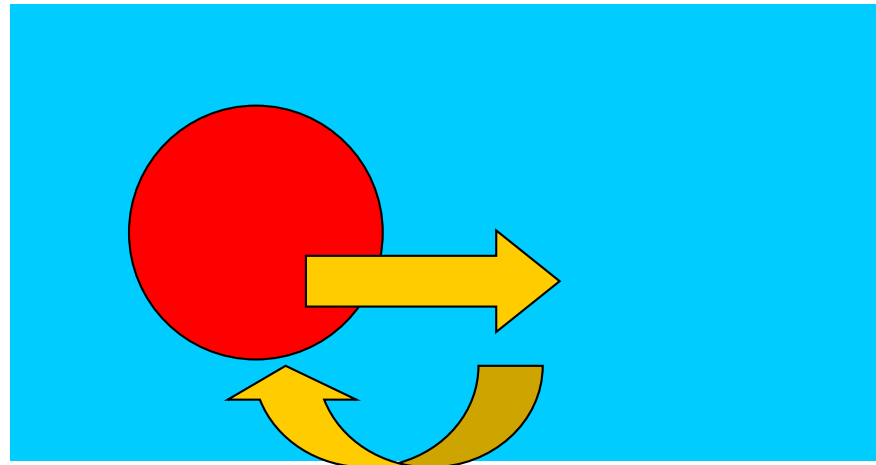
1. La direcció dels canvis espontanis. Necessitat d'una segona llei
2. Segon principi de la Termodinàmica. Entropia
 - 2.1 Càlculs d'entropia
 - 2.2 Variació de l'entropia amb la T
 - 2.3 Interpretació molecular de l'entropia
3. Entropies absolutes i tercera llei de la Termodinàmica
4. Energia lliure de Gibbs
5. Energies lliures estàndard
6. Variació de l'energia lliure amb la P i la T
7. Variació de l'energia lliure en sistemes de composició variable: el potencial químic

1. LA DIRECCIÓ DELS CANVIS ESPONTANIS

Canvi espontani:

Aquell que té lloc sense intervenció externa

*Com es pot explicar aquesta direccionalitat?
Amb el primer principi de la Termodinàmica?*



No

Reversibilitat i espontaneïtat

Procés reversible:

Sistema sempre infinitesimalment pròxim a l'equilibri. Vel. infinitament lenta. És una idealització. Un canvi infinitesimal en les condicions pot invertir el procés

Ex: Compressió reversible: $P_{\text{ext}} = P_{\text{int}} + dP$



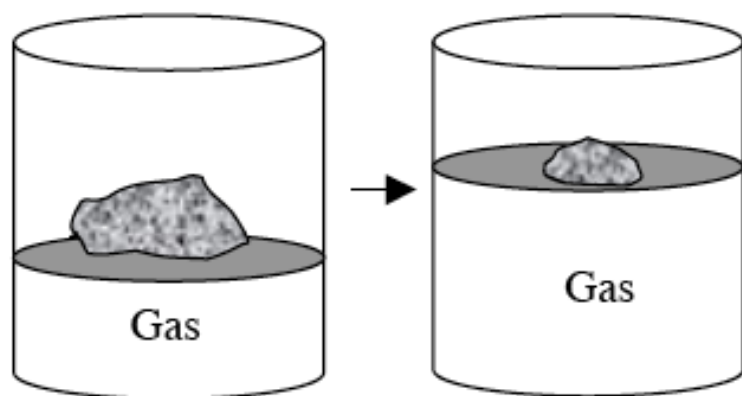
Expansió reversible: $P_{\text{ext}} = P_{\text{int}} - dP$

Procés irreversible:

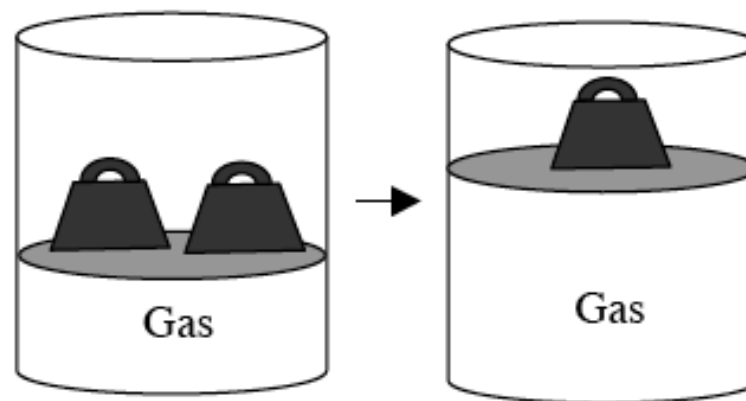
Els passos intermedis NO són d'equilibri. Són els processos espontanis o naturals. Vel. finita. Un canvi infinitesimal en les condicions NO pot invertir el procés

Ej: Expansió irreversible: $P_{\text{int}} > P_{\text{ext}}$

Compressió irreversible: $P_{\text{int}} < P_{\text{ext}}$



(a)



(b)

(a) Il·lustració d'un procés reversible (b) Il·lustració d'un procés irreversible

$$W_{\text{irr}} > W_{\text{rev}}$$

$$Q_{\text{rev}} > Q_{\text{irr}}$$

2. SEGON PRINCIPI DE LA TERMODINÀMICA. ENTROPIA

1r Principi  Energia interna (U)

2n Principi  **Entropia (S)**

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{d'Q_{\text{rev}}}{T}$$

$$\Delta S = S_2 - S_1 > \int_1^2 \frac{d'Q_{\text{irr}}}{T}$$

$$\Delta S = S_2 - S_1 \geq \int_1^2 \frac{d'Q}{T}$$

- Funció d'estat
- Propietat extensiva
- Unitats: J·K⁻¹

Segon Principi (Sistema)



Sistema aïllat: $\Delta S \geq 0$

Segon Principi de la Termodinàmica

- *En tot procés reversible, l'entropia de l'univers es manté constant.*
- *En tot procés irreversible, l'entropia de l'univers augmenta.*

Procés reversible: $\Delta S_{\text{univ}} = \Delta S_{\text{sist}} + \Delta S_{\text{ent}} = 0$

Procés irreversible: $\Delta S_{\text{univ}} = \Delta S_{\text{sist}} + \Delta S_{\text{ent}} > 0$



espontani

Criteri d'espontaneïtat: $\Delta S_{\text{univ}} > 0$

Cas particular: Sistema aïllat

Qualsevol procés deixa l'entorn sense modificar

$$\Delta S_{\text{ent}} = 0 \rightarrow \Delta S_{\text{univ}} = \Delta S_{\text{sis}}$$

Procés reversible, sistema aïllat: $\Delta S_{\text{sis}} = 0$

Procés irreversible, sistema aïllat: $\Delta S_{\text{sis}} > 0$

Però! Si no està aïllat:

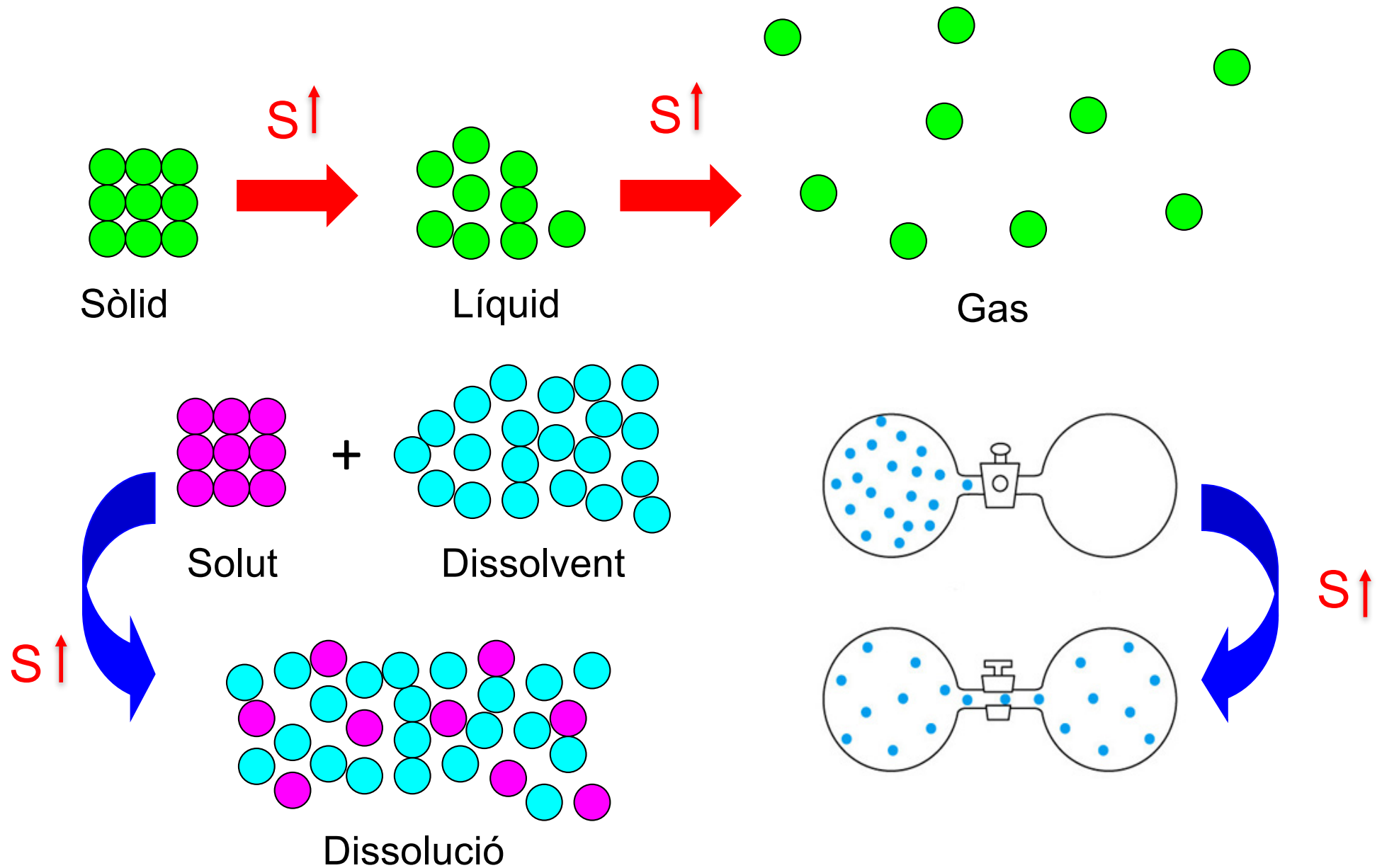
S'ha de tenir en compte la variació d'entropia
del sistema i la de l'entorn

$$\Delta S_{\text{univ}} = \Delta S_{\text{sist}} + \Delta S_{\text{ent}}$$

En un **procés espontani** augmenta la **S de l'univers**

$$\Delta S_{\text{univ}} > 0$$

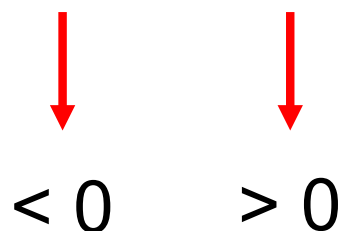
L'entropia pot considerar-se una mesura del **desordre**



*Com podem explicar que l'aigua a menys de 0°C
congele espontàniament?*

L'entropia de l'aigua no disminueix?

$$\Delta S_{\text{univ}} = \Delta S_{\text{sis}} + \Delta S_{\text{ent}} > 0$$



< 0 > 0

**L'aigua congela perquè l'entropia de l'univers
augmenta**

2.1 Càlculs d'entropia

1. Expansió isoterma d'un gas ideal

PROCÉS REVERSIBLE :

$$\Delta S_{\text{sist}} = \Delta S = \int_1^2 \frac{d'Q_{\text{rev}}}{T} \xrightarrow{T = \text{ct}} \Delta S_{\text{sist}} = \frac{1}{T} \int_1^2 d'Q_{\text{rev}} = \frac{Q_{\text{rev}}}{T}$$

$$\left. \begin{array}{l} W_{\text{rev}} = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1} \\ \Delta U = 0 \text{ (gas ideal, } T = \text{ct)} \end{array} \right\} \begin{array}{l} \Delta U = 0 = Q_{\text{rev}} + W_{\text{rev}} \\ Q_{\text{rev}} = nRT \ln \frac{V_2}{V_1} \end{array}$$

$$\Delta S_{\text{sist}} = \frac{Q_{\text{rev}}}{T} = nR \ln \frac{V_2}{V_1}$$

PROCÉS IRREVERSIBLE : $\Delta S_{\text{sist}} = \Delta S > \int_1^2 \frac{d'Q_{\text{irr}}}{T}$

S: funció d'estat



$$\Delta S_{\text{sist}} = nR \ln \frac{V_2}{V_1}$$

2. Canvis de fase

Ex: Vaporització: líq → gas

$$\Delta S_{\text{cf}} = \frac{\Delta H_{\text{cf}}}{T_{\text{cf}}} \rightarrow \Delta S_v = \frac{\Delta H_v}{T_v} > 0$$

P, T cts

$$\Delta S_v = S_G - S_L > 0 \rightarrow S_G > S_L$$

Regla de Trouton

2.2 Variació de l'entropia amb la temperatura

$$\Delta S = \int_1^2 \frac{d'Q_{\text{rev}}}{T}$$

P. reversible

P = ct

$$\Delta S = \int_1^2 \frac{nc_p dT}{T} = nc_p \ln \frac{T_2}{T_1}$$

Si $c_p = \text{ct}$

V = ct

$$\Delta S = \int_1^2 \frac{nc_v dT}{T} = nc_v \ln \frac{T_2}{T_1}$$

Si $c_v = \text{ct}$

2.3 Interpretació molecular de l'entropia

Un sistema es pot descriure:

- * **Macroscòpicament** (P, V, T)
- * **Microscòpicament** (posició i velocitat de cada partícula)

Amb un estat macroscòpic hi ha molts estats microscòpics compatibles.

L'entropia és una mesura del nombre d'estats microscòpics associats amb un estat macroscòpic determinat.



Estat macroscòpic:

- * Ordenat
- * Desordenat

Estat microscòpic:

- * Ordre exacte de les cartes

Un sistema desordenat és més probable que un sistema ordenat perquè té més estats microscòpics disponibles.

Probabilitat termodinàmica d'un macroestat : **w**

$$S = k \ln w \quad \text{equació de Boltzmann}$$

Implicacions: *com es pot explicar la vida?*

“La vida és una lluita constant per poder generar suficient entropia en el nostre entorn com per a seguir construint i mantenint les nostres complexes interioritats”



En el balanç total hi ha un augment de desordre i per tant un augment d'entropia de l'univers

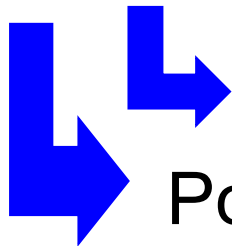
3. ENTROPIES ABSOLUTES I TERCERA LLEI DE LA TERMODINÀMICA

No es poden mesurar entropies absolutes S

3^a Llei o Principi de la Termodinàmica:

L'entropia d'un cristall pur i perfecte a 0 K és zero.

$$\lim_{T \rightarrow 0} S = 0$$

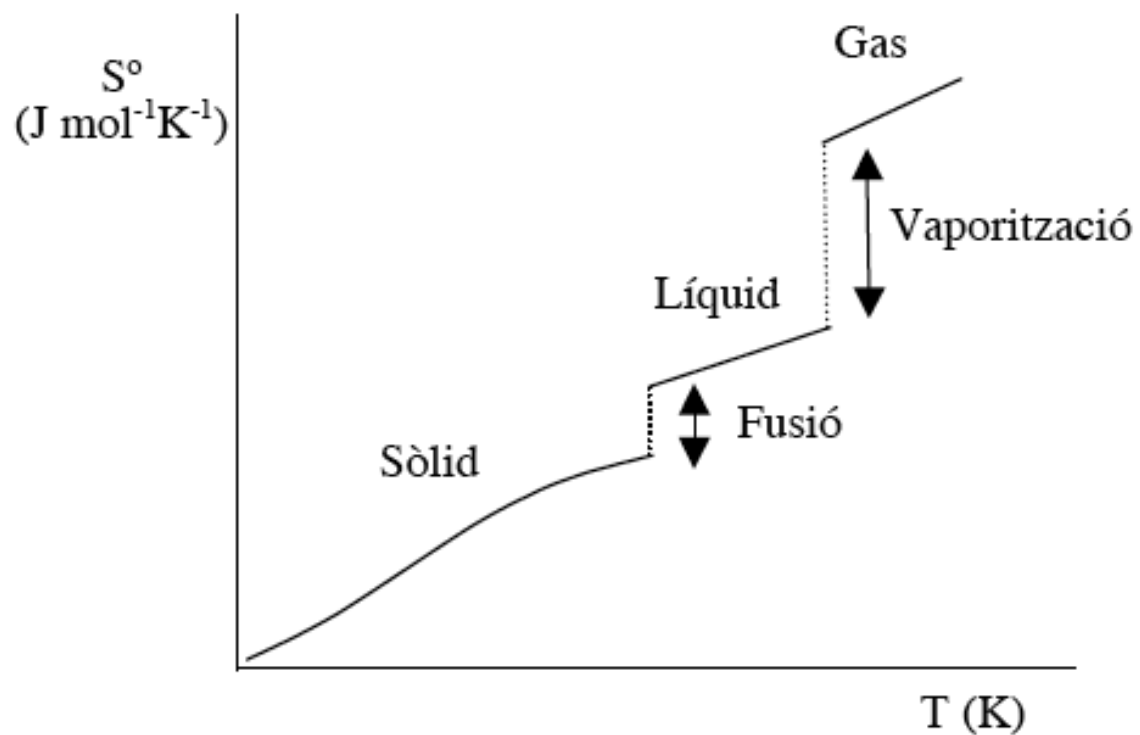


Proporciona un origen d'entropies

Podem tabular entropies absolutes

$$\Delta S = S_T - S_0 = \int_0^T \frac{C_p dT}{T} = S_T$$

Es tabulen entropies molars absolutes estàndard: S°



Entropia molar estàndard d'una substància
en funció de la temperatura.

Si en l'interval de T: 0 -298 K hi ha un canvi de fase

$$S_{298}^0 = \int_0^{T_f} \frac{C_p(s)dT}{T} + \frac{\Delta H_f}{T_f} + \int_{T_f}^{298} \frac{C_p(l)dT}{T}$$

Aplicació: Càlcul d'entropies de reacció estàndard (ΔS^0)

$$\Delta S^0 = \sum_p \nu_p S_p^0 - \sum_r \nu_r S_r^0$$

4. ENERGIA LLIURE DE GIBBS

Criteri d'espontaneïtat: $\Delta S_{\text{univ}} > 0$

No podríem disposar d'un criteri d'espontaneïtat expressat només en funció de les propietats del sistema?



SI

Nova funció d'estat: energia lliure de Gibbs G: $G = H - T S$

A P i T cts la variació de l'energia lliure ΔG
donarà el criteri d'espontaneïtat

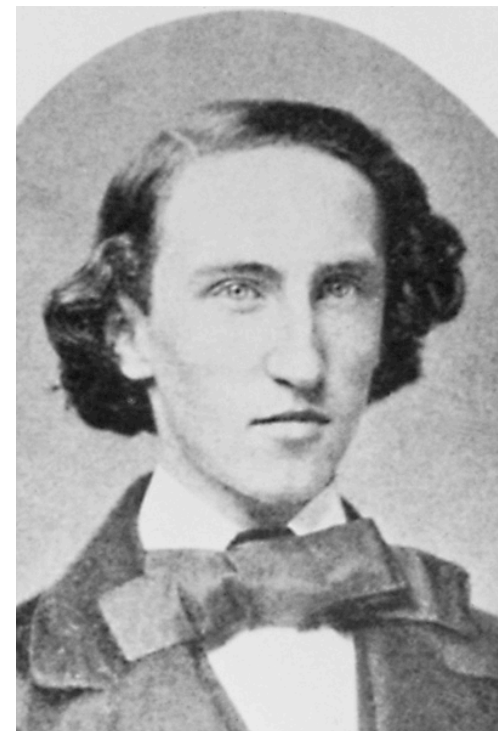
Energia lliure
de Gibbs (G)

$$G = H - TS$$

- Funció d'estat
- Propietat extensiva
- Unitats: J (SI)

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (P, T \text{ cts})$$

- Si $\Delta G < 0$ procés irreversible (espontani)
- Si $\Delta G > 0$ procés no espontani
- Si $\Delta G = 0$ procés reversible (equilibri)



Josiah Willard Gibbs
(1839-1903)

A P i T constants, el sentit del canvi espontani
és el sentit de la disminució de G.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

ΔH	ΔS	ΔG	EsPontani?
-	+	-	Sí
-	-	<div> <div>-</div> <div>si $\Delta H > T\Delta S$ (T baixes)</div> </div> <div> <div>+</div> <div>si $\Delta H < T\Delta S$ (T altes)</div> </div>	<div>Sí</div> <div>No</div>
+	+	<div> <div>+</div> <div>si $\Delta H > T\Delta S$ (T baixes)</div> </div> <div> <div>-</div> <div>si $\Delta H < T\Delta S$ (T altes)</div> </div>	<div>No</div> <div>Sí</div>
+	-	+	No

5. ENERGIES LLIURES ESTÀNDARD

Termodinàmica : ΔG i no G Definició estat de referència o estàndard

ELEMENT **A** ($P = 1 \text{ bar}$, T) : **$G_A^0 = 0$** (conveni)

Energia lliure de formació d'un compost en condicions estàndard ΔG_f^0 :

Variació d'energia lliure en la formació d'un mol de compost a partir dels seus elements en condicions estàndard. Valors tabulats.

$$\Delta G_f^0(\text{compost}) = G_f^0(\text{compost})$$

Aplicació: Càlcul de la variació d'energia lliure d'una reacció en condicions estàndard **ΔG^0**

$$\Delta G^0 = \sum_p \nu_p \Delta G_{f,p}^0 - \sum_r \nu_r \Delta G_{f,r}^0$$

- Si $\Delta G^\circ < 0$ reactius \rightarrow productes: **espontània**
- Si $\Delta G^\circ > 0$ reactius \rightarrow productes: no espontània
(reactius \leftarrow productes: espontània)
- Si $\Delta G^\circ = 0$ estat d'**equilibri**: reactius \longleftrightarrow productes

$$\left. \begin{array}{ccc} \Delta H_f^\circ & \longrightarrow & \Delta H^\circ \\ S^\circ & \longrightarrow & \Delta S^\circ \end{array} \right\} \Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

Dependència de ΔG° respecte dels factors entàlpic i entròpic

Terme energia lliure

Relació entre ΔG i el 2ⁿ Principi de la Termodinàmica

6. VARIACIÓ DE L'ENERGIA LLIURE ESTÀNDARD AMB P i T

$$G = H - T S$$

$$dG = V dP - S dT$$

$$G = G (P, T)$$

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T dP + \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P dT \quad \rightarrow \quad \begin{aligned} \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T &= V \\ \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P &= -S \end{aligned}$$

Procés des de $P = 1\text{bar}$ a P ($T = \text{ct}$):

Fases condensades: $G \cong G^\circ(T)$

Gasos ideals: $G = G^\circ(T) + nRT \ln \frac{P}{P^\circ} \rightarrow \bar{G} = \bar{G}^\circ(T) + RT \ln \frac{P}{P^\circ}$

7.VARIACIÓ DE L'ENERGIA LLIURE EN SISTEMES DE COMPOSICIÓ VARIABLE: EL POTENCIAL QUÍMIC

$$G = G (P, T, n_i) \quad \text{amb} \quad n_i = n_1, n_2, \dots, n_n$$

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T, n_i} dP + \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, n_i} dT + \sum_i \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{P, T, n_{j \neq i}} dn_i$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{P, T, n_{j \neq i}} = \mu_i$$

$$dG = VdP - SdT + \sum_i \mu_i dn_i$$

Gasos ideals

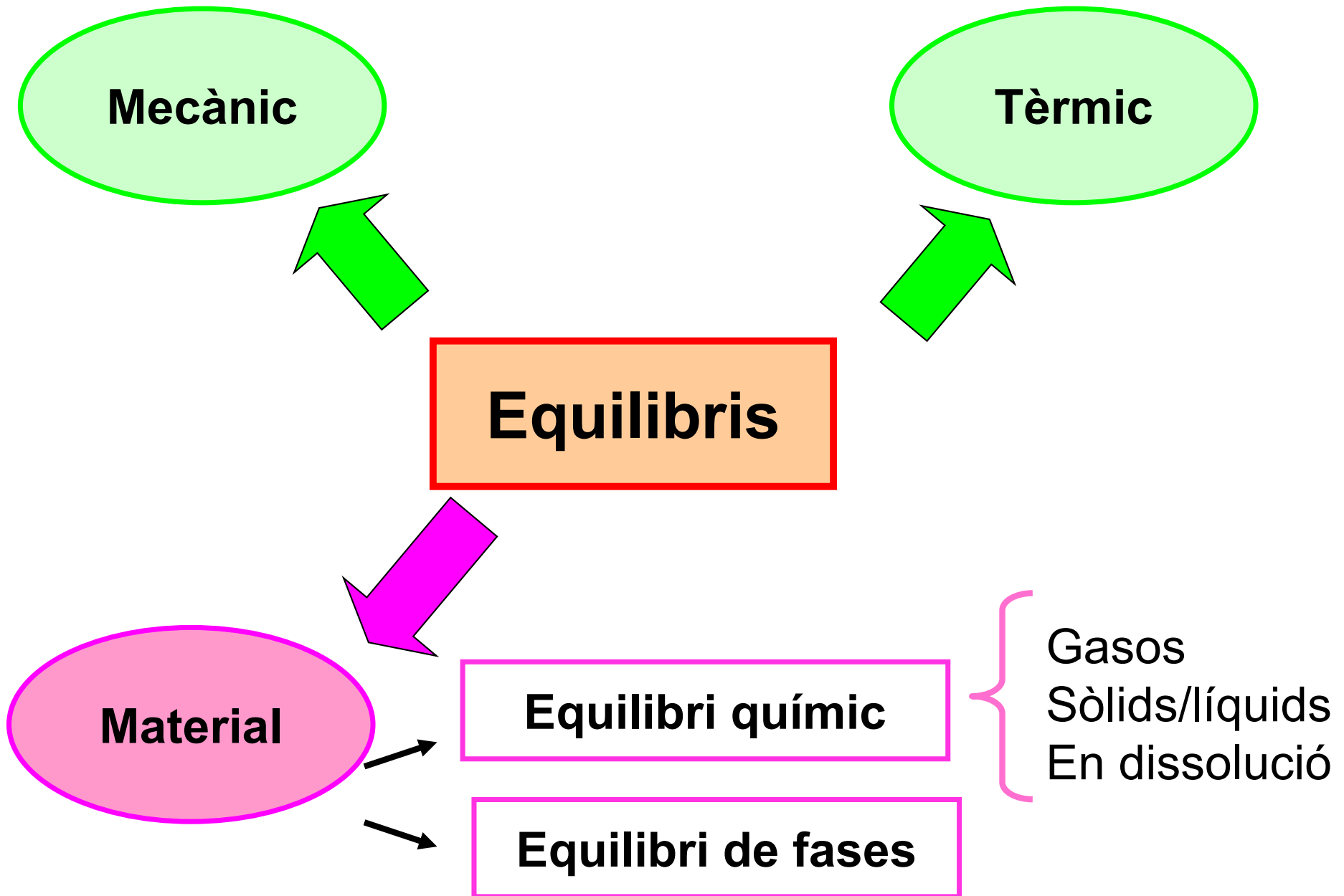
$$\left\{ \begin{array}{l} \bar{G}_i = \mu_i \\ \bar{G}_i = \bar{G}_i^\circ (T) + RT \ln \frac{P_i}{P^\circ} \end{array} \right. \rightarrow \bar{\mu}_i = \bar{\mu}_i^\circ (T) + RT \ln \frac{P_i}{P^\circ}$$

QUÍMICA GENERAL II

(Grau de Química)

Tema 3

L'equilibri en les reaccions químiques



CONTINGUT

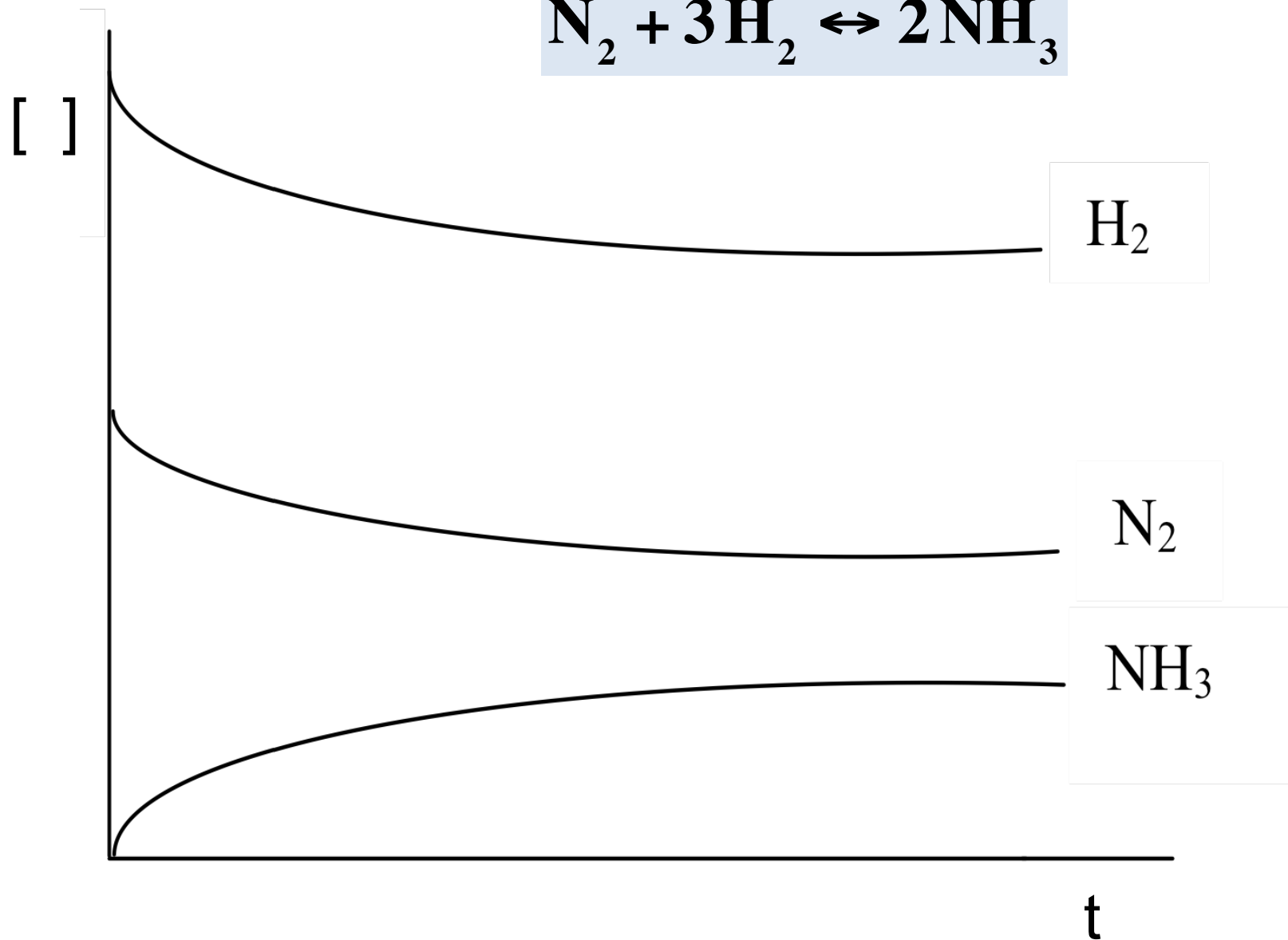
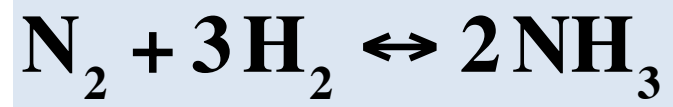
1. Condició general de l'equilibri químic
2. Equilibri químic en sistemes gasosos ideals
3. Expressions de la constant d'equilibri
4. Variació de la constant d'equilibri amb la temperatura
5. Equilibris en sistemes gasosos heterogenis
6. Resposta de l'equilibri a les condicions. Principi de Le Chatelier

1. CONDICIÓN GENERAL D'EQUILIBRI QUÍMIC

Estat d'equilibri:

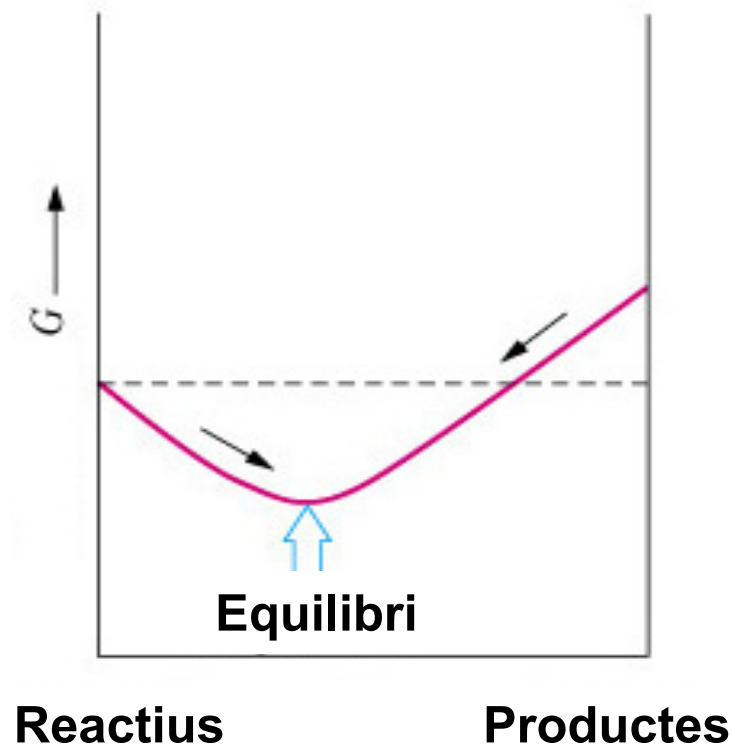
Estat en el qual la composició del sistema no varia

- Els sistemes evolucionen espontàniament fins a un **estat d'equilibri**
- L'**equilibri** és **dinàmic**
- En unes condicions determinades l'estat d'equilibri és el mateix independentment de la direcció des de la qual s'arriba



A P i T constants, el sentit del canvi espontani és el sentit de la **disminució de G**

Reacció espontània: $\Delta G < 0$



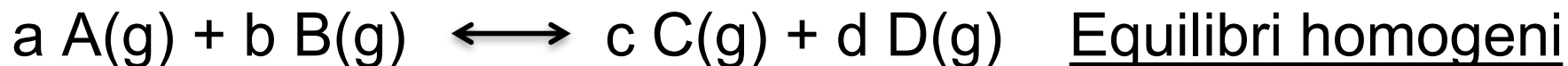
$$\Delta G = \sum_{\text{prod}} G(\text{prod}) - \sum_{\text{reac}} G(\text{reac})$$

Inici: $\Delta G < 0 \rightarrow \sum_{\text{prod}} G(\text{prod}) < \sum_{\text{reac}} G(\text{reac})$

Equilibri: $\Delta G = 0$

$$\sum_{\text{prod}} G(\text{prod}) = \sum_{\text{reac}} G(\text{reac})$$

2. EQUILIBRI QUÍMIC EN SISTEMES GASOSOS IDEALS



$$\Delta G = \sum_{\text{prod}} G(\text{prod}) - \sum_{\text{reac}} G(\text{reac}) = c \bar{G}_C + d \bar{G}_D - a \bar{G}_A - b \bar{G}_B$$

Per a una mescla de gasos ideals: $\bar{G}_i = \bar{G}_i^\circ + RT \ln \frac{P_i}{P^\circ}$

$$\Delta G = c \bar{G}_C^\circ + d \bar{G}_D^\circ - a \bar{G}_A^\circ - b \bar{G}_B^\circ + cRT \ln \frac{P_C}{P^\circ} + dRT \ln \frac{P_D}{P^\circ} - aRT \ln \frac{P_A}{P^\circ} - bRT \ln \frac{P_B}{P^\circ}$$

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{\left(\frac{P_C}{P^\circ}\right)^c \left(\frac{P_D}{P^\circ}\right)^d}{\left(\frac{P_A}{P^\circ}\right)^a \left(\frac{P_B}{P^\circ}\right)^b}$$

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q$$

Isoterma de reacció

Q : Quocient de reacció

Quan arribem a **l'equilibri: $\Delta G = 0$**

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{\left(\frac{P_C}{P^\circ}\right)^c \left(\frac{P_D}{P^\circ}\right)^d}{\left(\frac{P_A}{P^\circ}\right)^a \left(\frac{P_B}{P^\circ}\right)^b} = 0$$

K_p°

Constant d'equilibri
termodinàmica
(adimensional)

$$\Delta G^\circ + RT \ln K_p^\circ = 0 \quad ; \quad \Delta G^\circ = -RT \ln K_p^\circ$$

$$K_p^\circ = e^{-\Delta G^\circ/RT}$$

$$K_p^o = e^{-\Delta G^o/RT}$$

Conclusions:

- Si $\Delta G^o \gg 0$; $K_p^o \ll 1$: poca tendència $R \rightarrow P$
- Si $\Delta G^o \ll 0$; $K_p^o \gg 1$: molta tendència $R \rightarrow P$
- $K_p^o > 0$ i depèn de ΔG^o
- ΔG^o sols depèn de T ; K_p^o també.
- Tenim dues maneres de determinar K_p^o

$$K_p^o = \left[\frac{\left(\frac{P_C}{P^o} \right)^c \left(\frac{P_D}{P^o} \right)^d}{\left(\frac{P_A}{P^o} \right)^a \left(\frac{P_B}{P^o} \right)^b} \right]_{eq}$$

$$K_p^o = e^{-\Delta G^o/RT}$$

Predicció del sentit d'una reacció

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q \quad \Delta G = -RT \ln K_p^\circ + RT \ln Q = RT \ln \frac{Q}{K_p^\circ}$$

$$\Delta G^{\circ} = -RT \ln K_p^{\circ}$$

- Si $Q < K_p^\circ$ $\Delta G < 0$ $R \rightarrow P$ espontània
- Si $Q > K_p^\circ$ $\Delta G > 0$ $R \rightarrow P$ no espontània
 ($P \rightarrow R$ espontània)
- Si $Q = K_p^\circ$ $\Delta G = 0$ Equilibri

3. EXPRESSIONS DE LA CONSTANT D'EQUILIBRI

$$\begin{array}{c} \downarrow \\ \text{(adim)} \end{array} K_p^o = \left[\frac{\left(\frac{P_C}{P^o} \right)^c \left(\frac{P_D}{P^o} \right)^d}{\left(\frac{P_A}{P^o} \right)^a \left(\frac{P_B}{P^o} \right)^b} \right]_{eq} ; \begin{array}{c} \downarrow \\ \text{(dim } P^{\Delta v}) \end{array} K_p = \left[\frac{(P_C)^c (P_D)^d}{(P_A)^a (P_B)^b} \right]_{eq}$$

En funció de les concentracions: $K_c = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} \rightarrow (\text{dim } []^{\Delta v})$

En funció de les fraccions molars: K_x

$$K_p = K_c (RT)^{\Delta v} \qquad K_p = K_x (P)^{\Delta v} \qquad (\Delta v = c + d - a - b)$$

Si $\Delta v = 0$ $K_p = K_c = K_x$	Si $P = 1\text{atm}$ $K_p = K_x$
---	--

4. VARIACIÓ DE LA CONSTANT D'EQUILIBRI AMB LA TEMPERATURA

Com es pot modificar la situació d'equilibri?

Canviant la constant d'equilibri

Canviant la temperatura



$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_p^\circ; \ln K_p^\circ = -\frac{\Delta G^\circ}{RT}; \frac{d \ln K_p^\circ}{dT} = -\frac{1}{R} \frac{\frac{d\Delta G^\circ}{dT} T - \Delta G^\circ}{T^2}$$

$$(\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ; \frac{d\Delta G^\circ}{dT} = -\Delta S^\circ) \quad \frac{d \ln K_p^\circ}{dT} = -\frac{1}{R} \frac{-T\Delta S^\circ - \Delta G^\circ}{T^2} = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2}$$

$$\frac{d \ln K_p^\circ}{dT} = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2}$$

Equació de Van't Hoff

Conclusions:

$$\frac{d \ln K_p^{\circ}}{dT} = \frac{\Delta H^{\circ}}{RT^2}$$

a) Si $\Delta H^{\circ} > 0$ (endotèrmica)

$$\frac{\Delta H^{\circ}}{RT^2} > 0 \left\{ \begin{array}{ll} T \uparrow K_p^{\circ} \uparrow & R \rightarrow P \\ T \downarrow K_p^{\circ} \downarrow & P \rightarrow R \end{array} \right.$$

Si s'augmenta la T s'afavoreix la formació de productes
La reacció es desplaça cap a la dreta

Les reaccions endotèrmiques tenen més rendiment
si es realitzen en calent

Conclusions:

$$\frac{d \ln K_p^o}{dT} = \frac{\Delta H^o}{RT^2}$$

a) Si $\Delta H^o < 0$ (exotèrmica)

$$\frac{\Delta H^o}{RT^2} < 0 \quad \left\{ \begin{array}{ll} T \uparrow K_p^o \downarrow & P \rightarrow R \\ T \downarrow K_p^o \uparrow & R \rightarrow P \end{array} \right.$$

Les reaccions exotèrmiques tenen més rendiment si es realitzen en fred

c) Si $\Delta H^o = 0$ K_p^o és independent de la T



1901 Primer premi
Nobel de Química



$$\frac{d\ln K_p^o}{dT} = \frac{\Delta H^o}{RT^2}$$

Equació de Van't Hoff



Jacobus Henricus van't Hoff
(1852-1911)

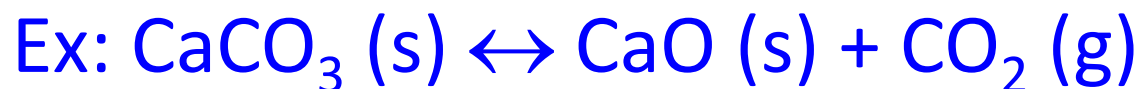
$$\int_{T_1}^{T_2} d\ln K_p^o = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta H^o}{RT^2} dT \quad \text{Si } \Delta H^o = ct \quad \longrightarrow$$

$$\ln \frac{K_{p_2}^o}{K_{p_1}^o} = \frac{\Delta H^o}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

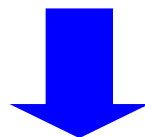
Equació integrada
de Van't Hoff

5. EQUILIBRIS HETEROGENIS

Les substàncies estan en fases diferents



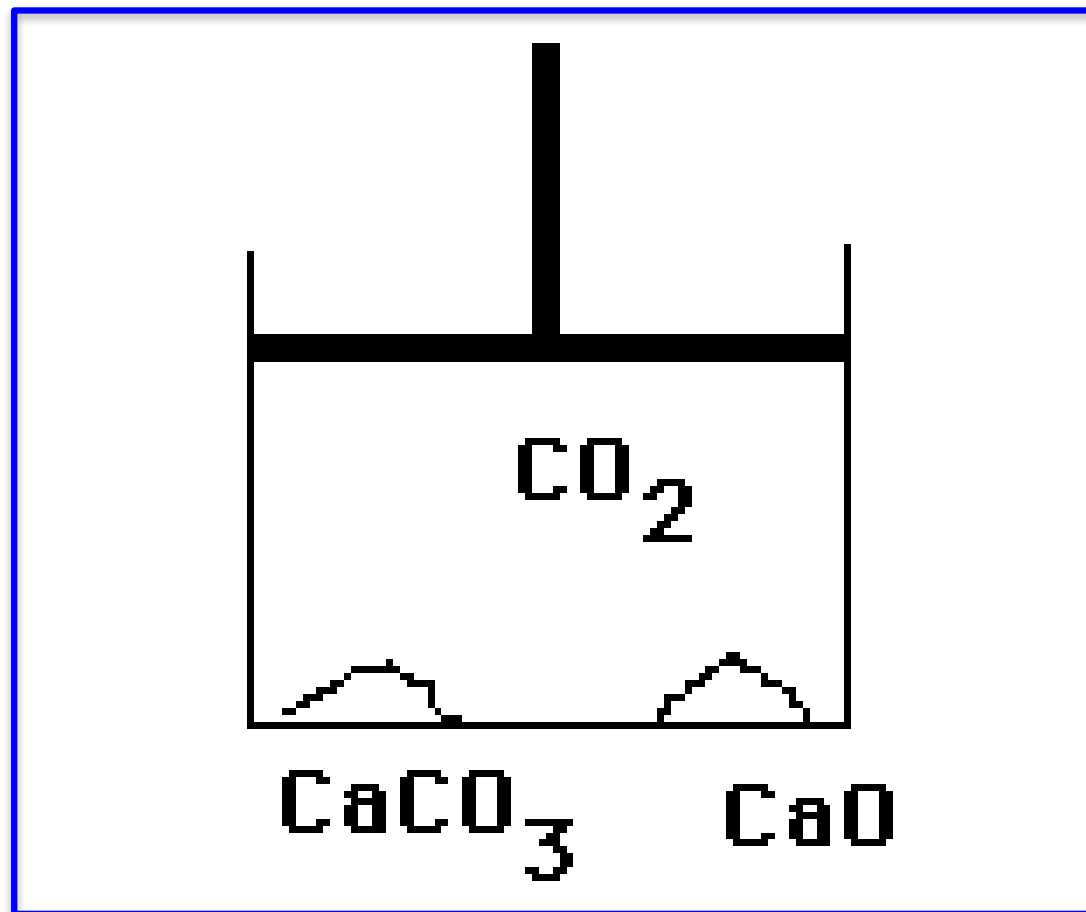
La situació d'equilibri és independent de la quantitat de sòlid o líquid, sempre que estiguen presents.



La constant d'equilibri és independent de les quantitats de sòlids i líquids en l'equilibri.



$$K_p = P(\text{CO}_2)_{\text{eq}}$$



Representació esquemàtica de l'equilibri

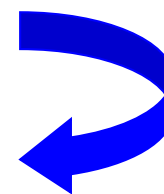


6. RESPOSTA DE L'EQUILIBRI A LES CONDICIONS. PRINCIPI DE LE CHATELIER

Com podem modificar la situació d'equilibri?

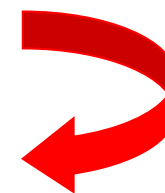
Canviant la constant d'equilibri

Canviant la temperatura



Sense canviar la constant d'equilibri

Canviant la resta de condicions



Principi de Le Chatelier

“Si un sistema químic que està en equilibri es pertorba, el sistema evoluciona cap a un nou estat d'equilibri en el sentit que compensa el canvi imposat per l'acció exterior pertorbadora”



Henri Louis Le Chatelier
(1850-1936)

6.1. Efecte de la temperatura a P constant

Si $\Delta H^0 > 0$ (endotèrmica) : $\uparrow T$ Eq es desplaçarà cap a la dreta \rightarrow

Si $\Delta H^0 < 0$ (exotèrmica) : $\uparrow T$ Eq es desplaçarà cap a l'esquerra \leftarrow

6.2. Efectes de la concentració a T constant

- Efecte de l'addició o sostracció de mols de reactius o productes (V constant)

$$K_c = \frac{[\text{prod}]_{\text{eq}}}{[\text{reac}]_{\text{eq}}} \quad ; \quad Q = \frac{[\text{prod}]}{[\text{reac}]}$$

Si s'addiciona un reactiu : $Q < K_c$ es desplaçarà cap a la dreta \rightarrow

Si s'addiciona un producte : $Q > K_c$ es desplaçarà cap a l'esquerra \leftarrow

- Efecte del canvi de volum del sistema gasós

Un canvi de volum canvia la concentració de totes les espècies i pot pertorbar l'equilibri

La disminució de V produeix un augment de la concentració total de molècules. El sistema evolucionarà reduint-les.



Es desplaça cap a on hi ha un menor nombre de mols gasosos

- Si $\Delta v < 0$: desplaçament cap a productes
- Si $\Delta v > 0$: desplaçament cap a reactius
- Si $\Delta v = 0$: no afecta l'equilibri

6.3. Efectes de la pressió a T constant

a) Canvi de P total

Un augment de P té el mateix efecte que una disminució de V



Es desplaça cap a on hi ha un menor nombre de mols gasosos

- Si $\Delta v < 0$: desplaçament cap a productes
- Si $\Delta v > 0$: desplaçament cap a reactius
- Si $\Delta v = 0$: no afecta l'equilibri

b) Addició d'un gas reactiu a T i V constants

$$K_p = \frac{P(\text{prod})_{\text{eq}}}{P(\text{reac})_{\text{eq}}} \quad ; \quad Q = \frac{P(\text{prod})}{P(\text{reac})}$$

Si s'addiciona un reactiu : $Q < K_c$ es desplaçarà cap a la dreta →

Si s'addiciona un producte : $Q > K_c$ es desplaçarà cap a l'esquerra ←

c) Addició d'un gas inert a T i V constants

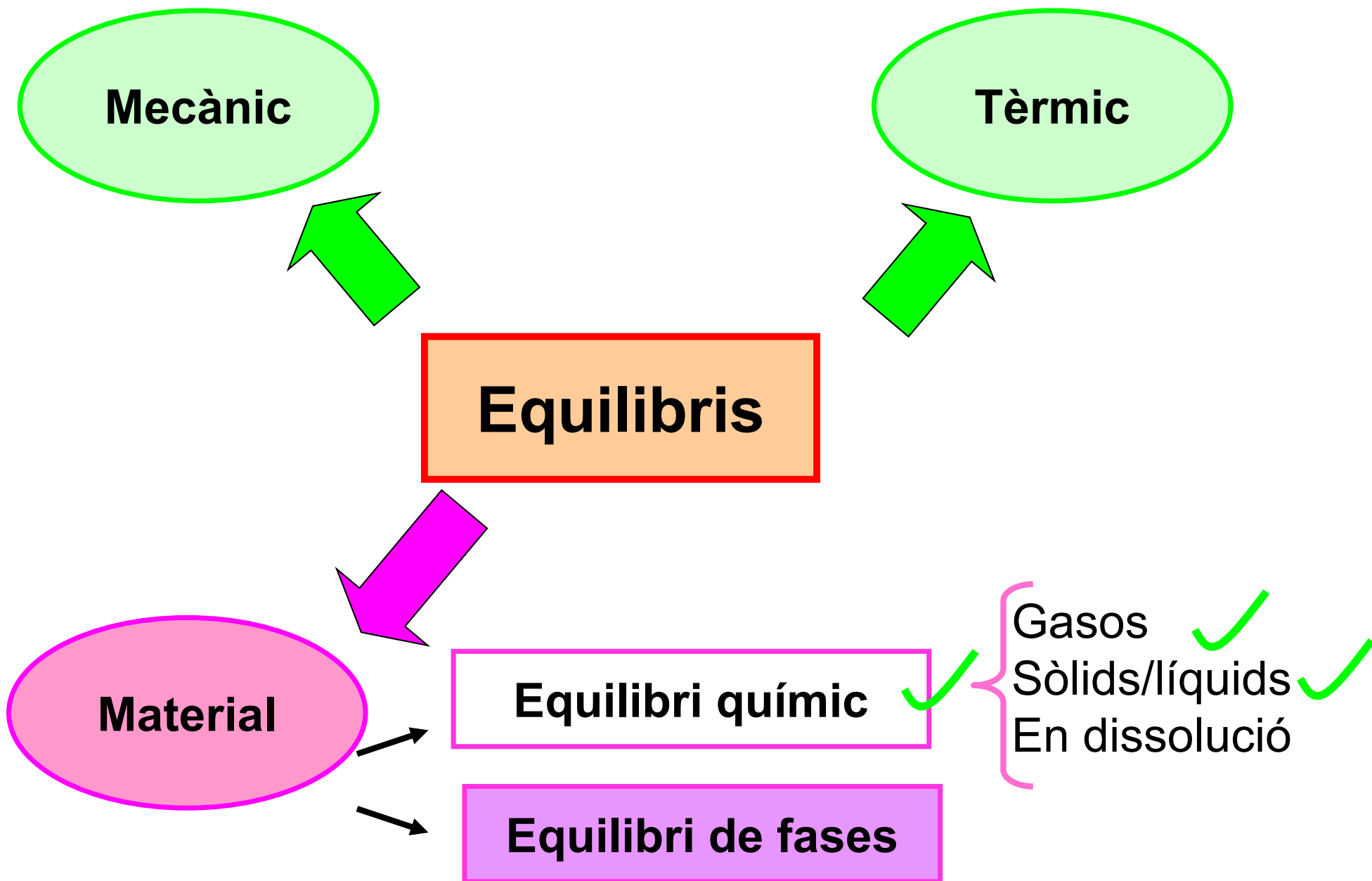
No altera l'equilibri

QUÍMICA GENERAL II

(Grau de Química)

Tema 4

Canvi d'estat de substàncies pures



CONTINGUT

1. Conceptes bàsics. Fases i transicions de fase
2. Equilibris de fase en sistemes d'un component
- 3.- Equilibri líquid-vapor. Pressió de vapor
- 3.- Diagrames de fases pressió – temperatura

1. CONCEPTES BÀSICS. FASES I TRANSICIONS DE FASE

Sistema homogeni: Sistema al llarg del qual cada propietat macroscòpica intensiva és constant

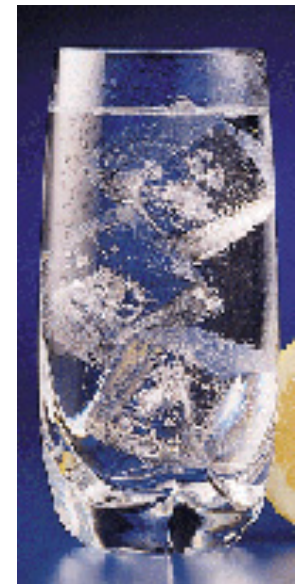


Fase: Part homogènia d'un sistema



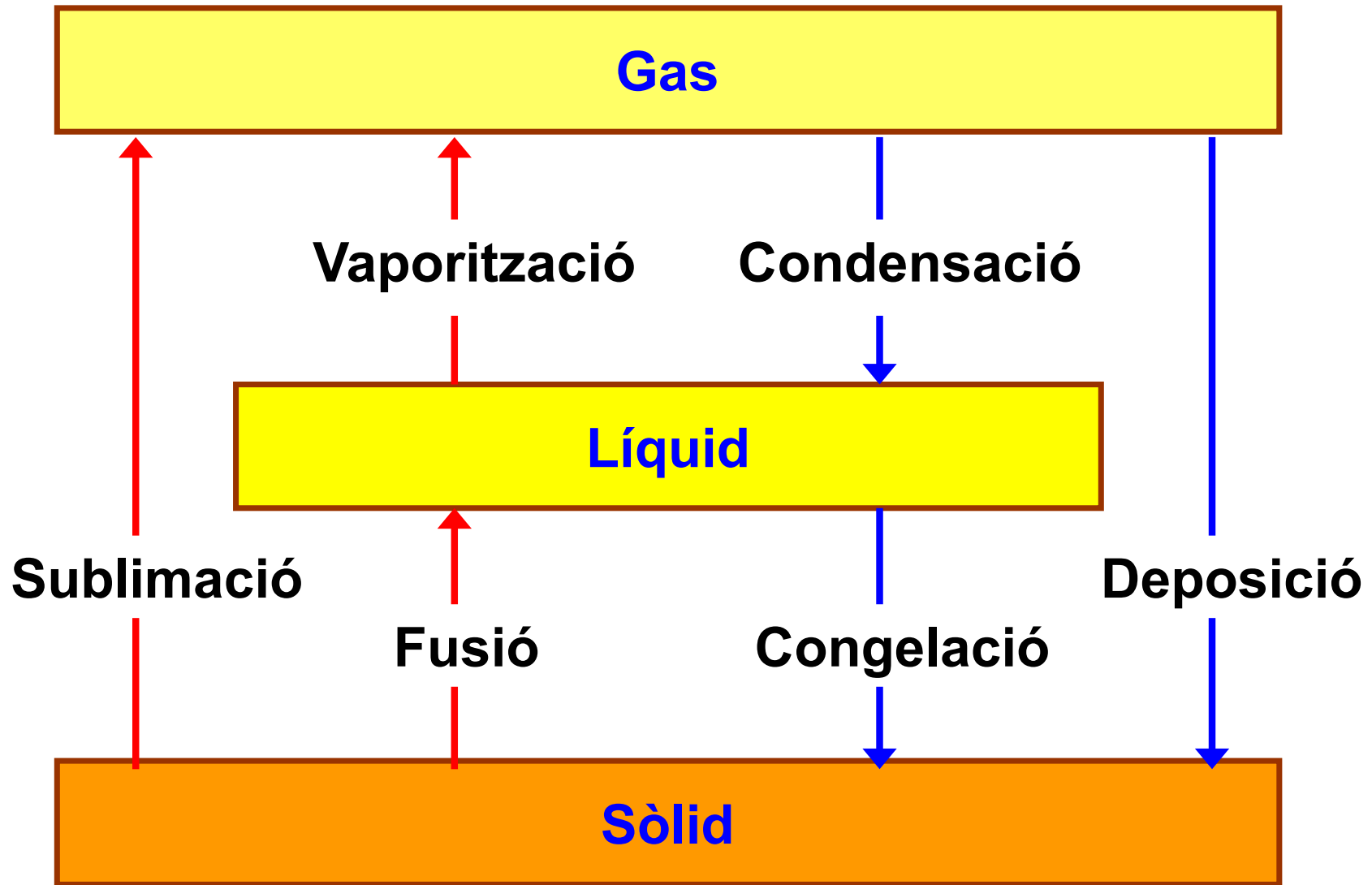
Sistema heterogeni: Sistema format per dues o més fases

Només un component
(substància pura)

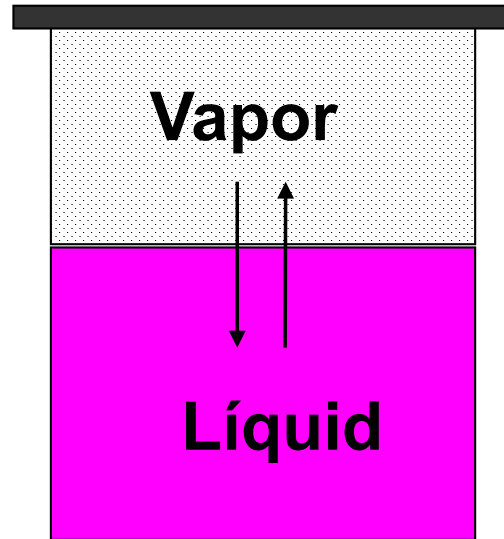


Diversos components

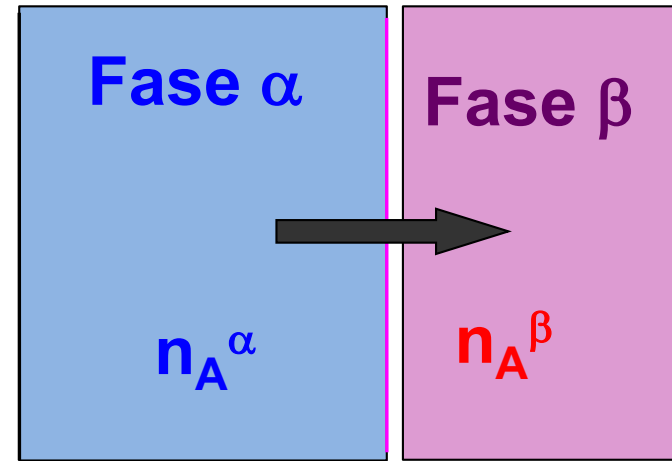
Transició de fase: Conversió d'una fase en una altra



2. EQUILIBRIS DE FASE EN SISTEMES D'UN COMPONENT



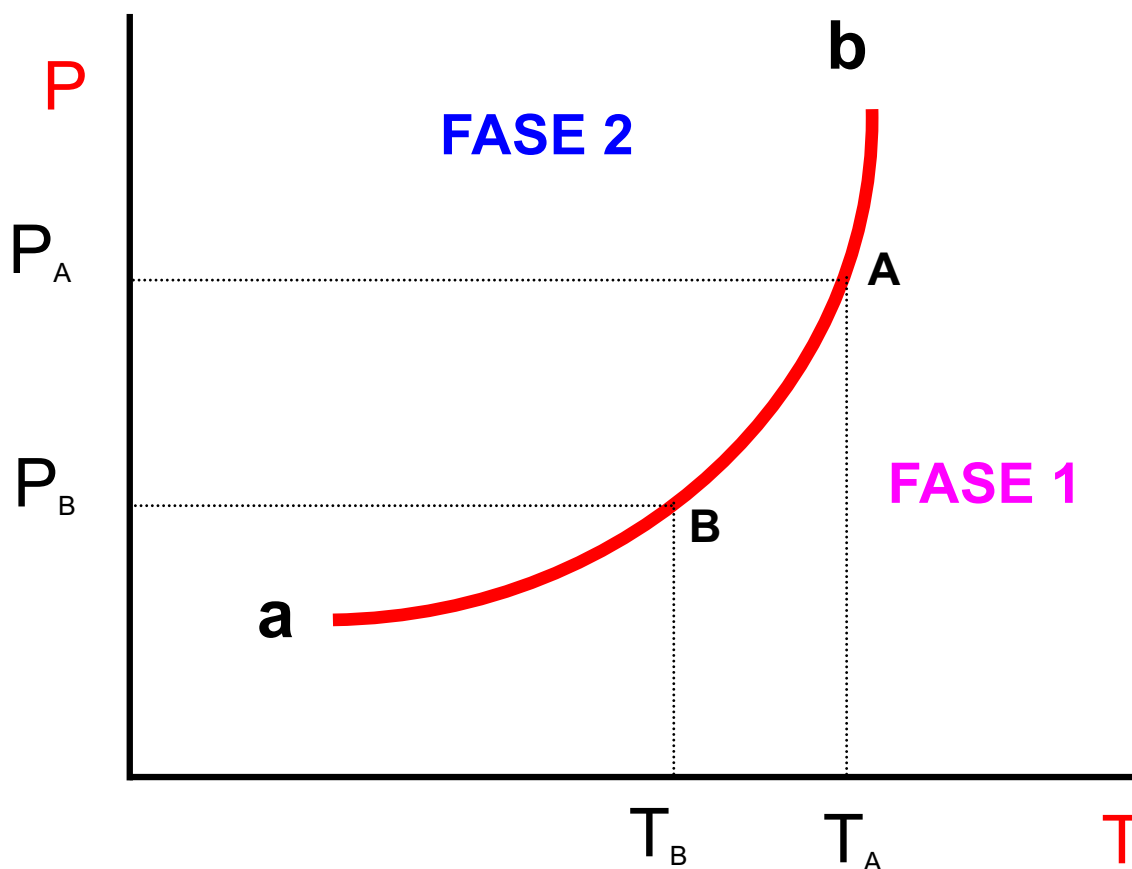
Equilibri entre el líquid i el vapor d'una substància en un recipient tancat



Transferència de mols del component A d'una fase α a una altra β

$$dG_{P,T} = \sum_i \mu_i dn_i = 0 \text{ (Tema 2)}$$

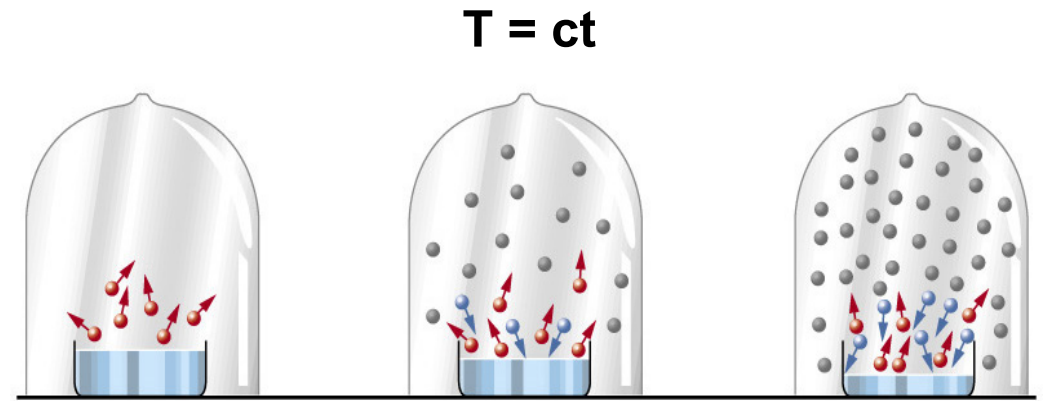
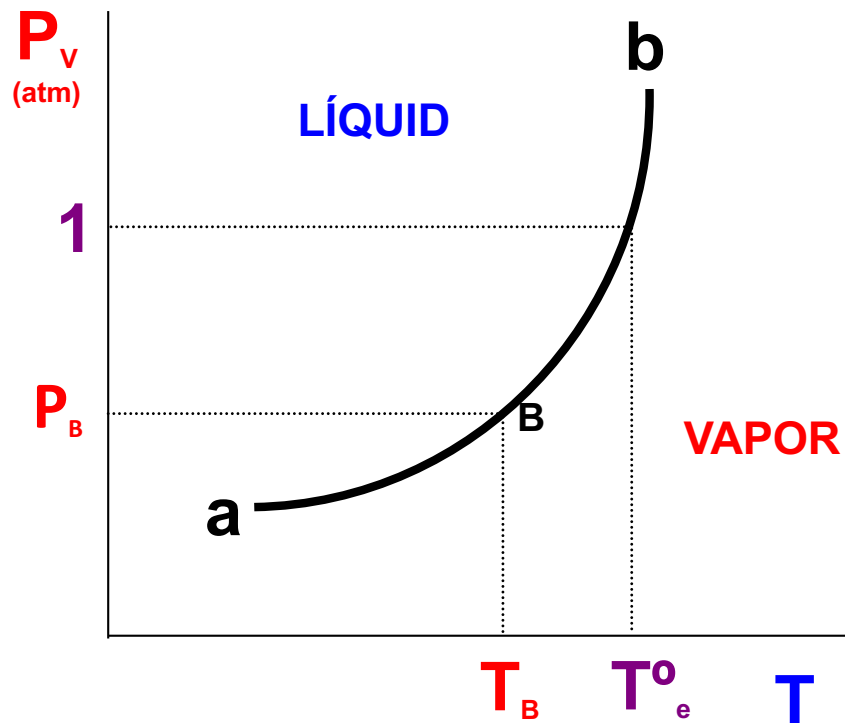
$$\text{EQUILIBRI: } \mu_A^\alpha = \mu_A^\beta$$



ab:
corba d'equilibri
entre les fases

**Diagrama P -T de l'equilibri entre dues fases
d'una substància pura**

3. EQUILIBRI LÍQUID-VAPOR. PRESSIÓ DE VAPOR



Sistema tancat

Quan la velocitat d'evaporació iguala la velocitat de condensació



Equilibri dinàmic:
Pressió de gas constant



Pressió de vapor

Quan bull un líquid?



Sistema obert

Quan $P_{\text{vap}} = P_{\text{ext}}$



És possible la formació de bombolles de vapor a l'interior del líquid, que pugen a la superfície i escapen, quan la seua P és igual a la P_{ext} (P_{atm})

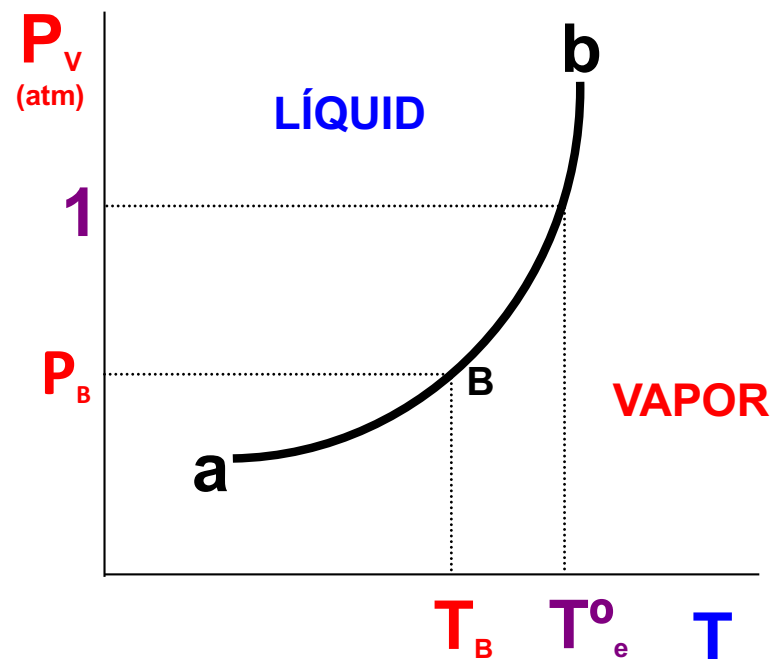


Ebullició: P de vapor del líquid igual a la P externa

Punt d'ebullició o temperatura d'ebullició (T_e):
 T a la qual es produeix l'ebullició

Punt d'ebullició o T d'ebullició normal (T_e^0): temperatura a la qual la P_v del líquid és igual a la pressió d' 1 atm.

Conseqüències



1609 m d'altitud, $P = 630 \text{ mmHg}$ \longrightarrow $T_{eb} \text{ (aigua)} = 95^\circ\text{C}$

Aplicacions



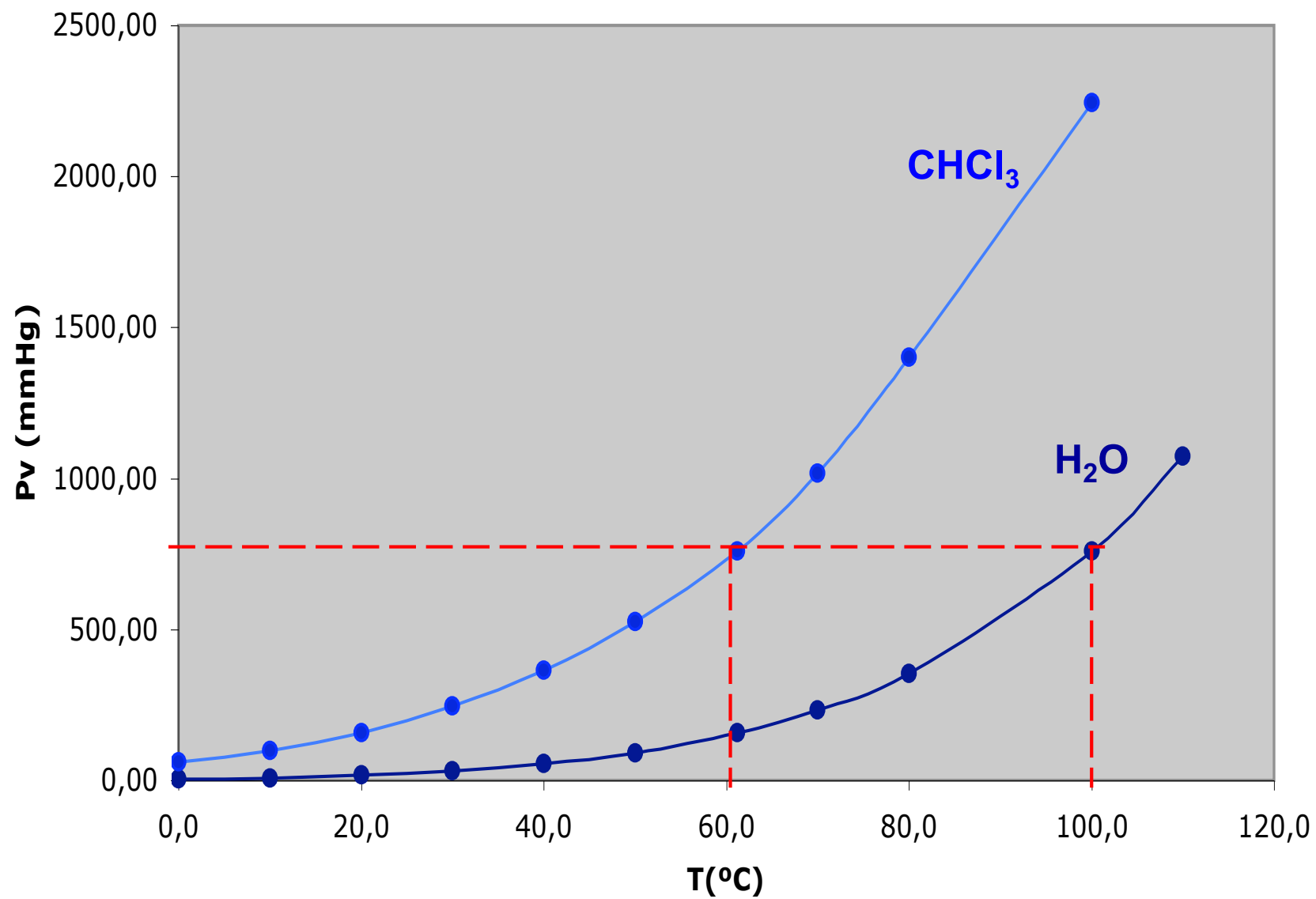
$P \approx 2 \text{ atm}$



$T_{\text{eb}} (\text{aigua}) \approx 120^{\circ}\text{C}$

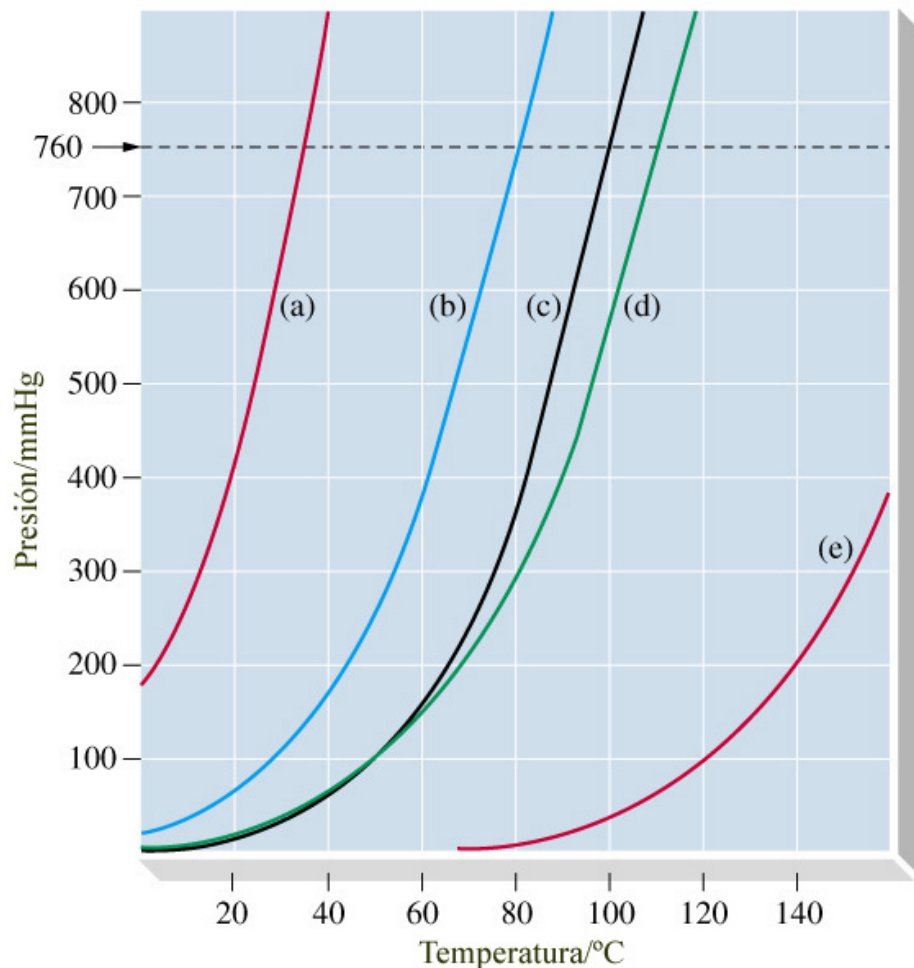
Olla ràpida

Temps de cocció més ràpids

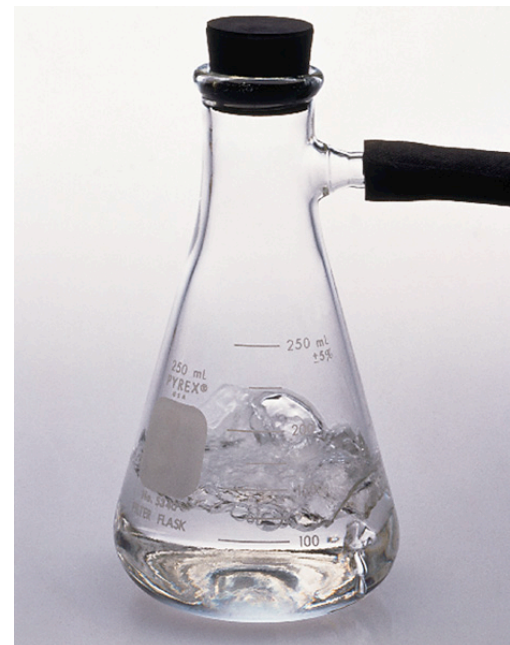


CHCl₃ més volàtil que H₂O

Com varia la pressió de vapor amb la temperatura?



a) Èter dietílic b) Benzè c) Aigua
d) Toluè e) Anilina



Corbes de
pressió de vapor

El punt d'ebullició (T_e) d'un líquid varia amb la pressió

Pressió de vapor d'un líquid: Pressió exercida pel seu vapor quan els estats líquid i gasós estan en equilibri dinàmic a una temperatura determinada

Substàncies

Volàtils

P_{vapor} **alta** a T_{amb}

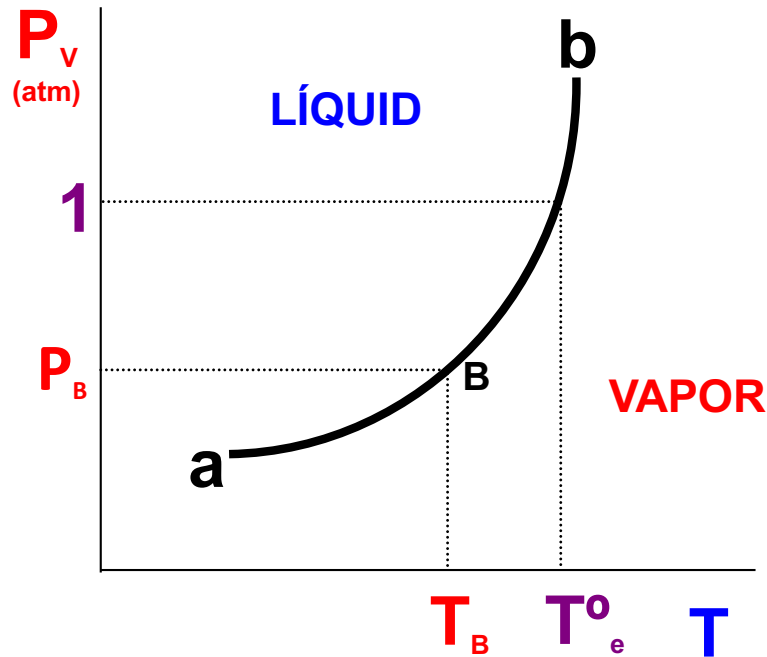
No volàtils

P_{vapor} **baixa** a T_{amb}



4. DIAGRAMES DE FASES P-T

Corba de pressió de vapor d'un líquid



La corba ens informa de
situacions d'equilibri
líquid-gas



Corba d'equilibri entre fases

Cada punt ens dóna una parella de valors
(P , T) per als quals existeix equilibri

Si, a una certa P , $T > T_{eb}$: La fase més estable és el **gas** (vapor)

Si, a una certa P , $T < T_{eb}$: La fase més estable és el **líquid**

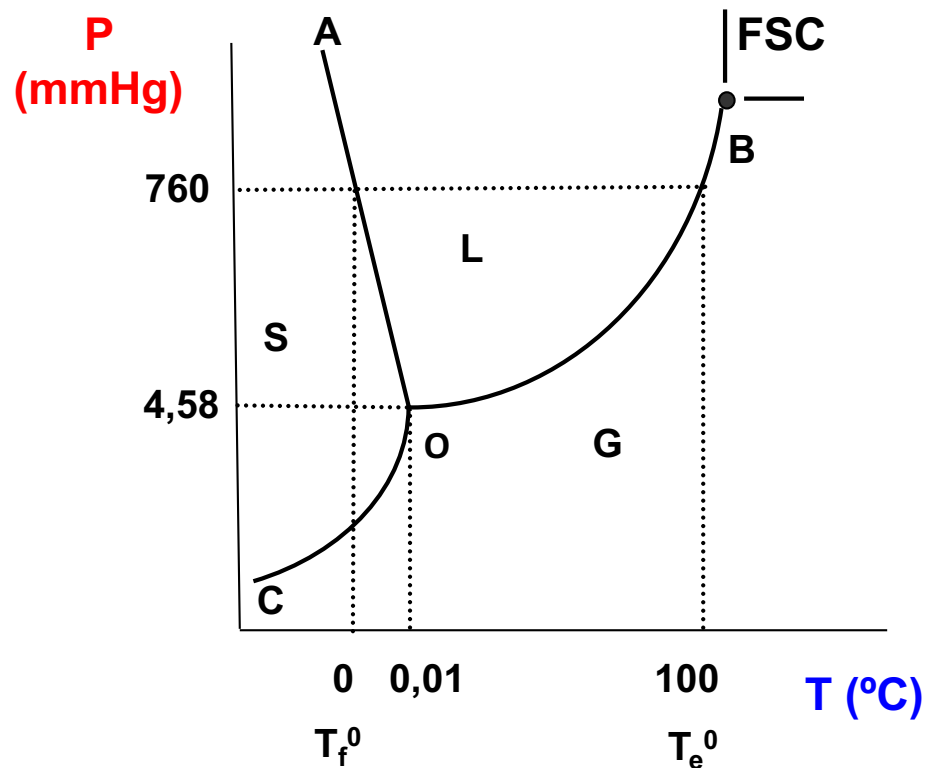


Diagrama de fases de l'aigua

Línia OA: Corba de l'equilibri sòlid \leftrightarrow líquid

Línia OB: Corba de l'equilibri líquid \leftrightarrow gas (corba de P_{vap})

Línia OC: Corba de l'equilibri sòlid \leftrightarrow gas

Punt O : Punt triple : equilibri sòlid \leftrightarrow líquid \leftrightarrow gas

Punt B : Punt crític : punt final de l'equilibri líquid \leftrightarrow gas

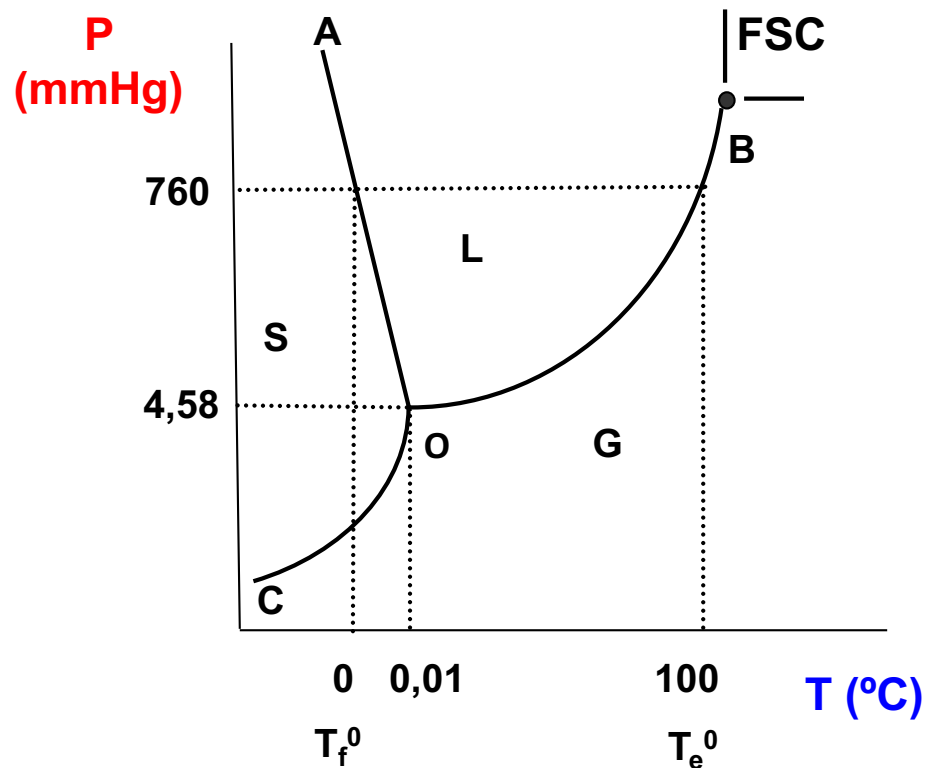


Diagrama de fases de l'aigua

Seqüència si escalfem aigua a la P atmosfèrica $> P_{pT}$:
sòlid \rightarrow fusió \rightarrow líquid \rightarrow vaporització \rightarrow gas

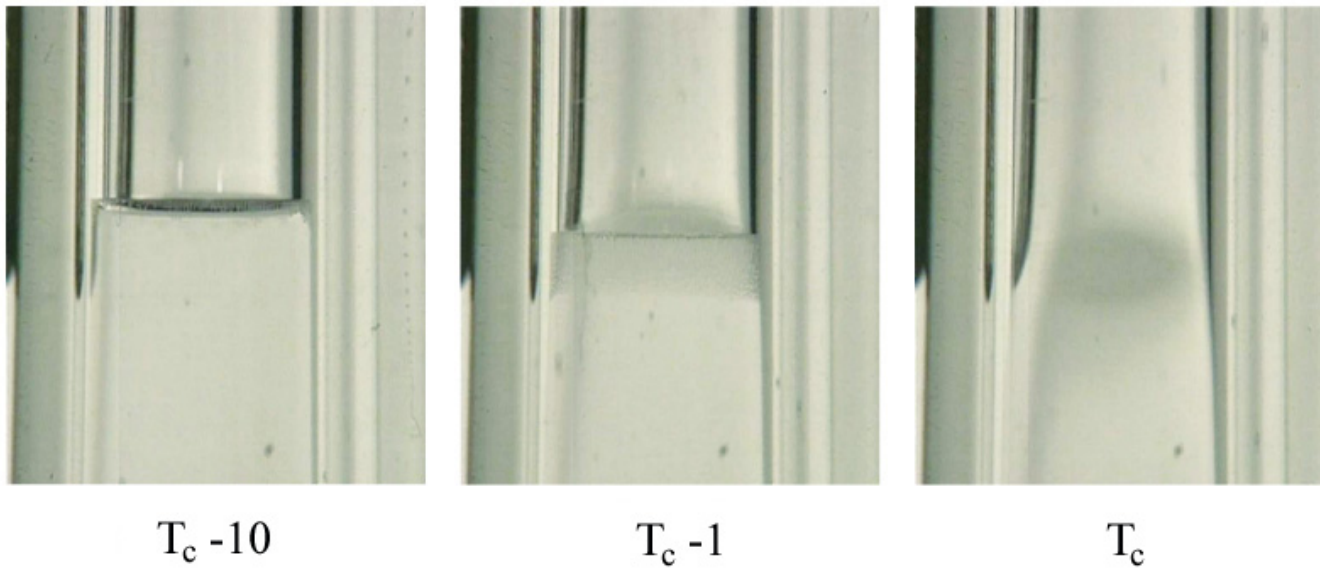
I quan $P < P_{pT}$: sòlid \rightarrow sublimació \rightarrow gas

Punt crític

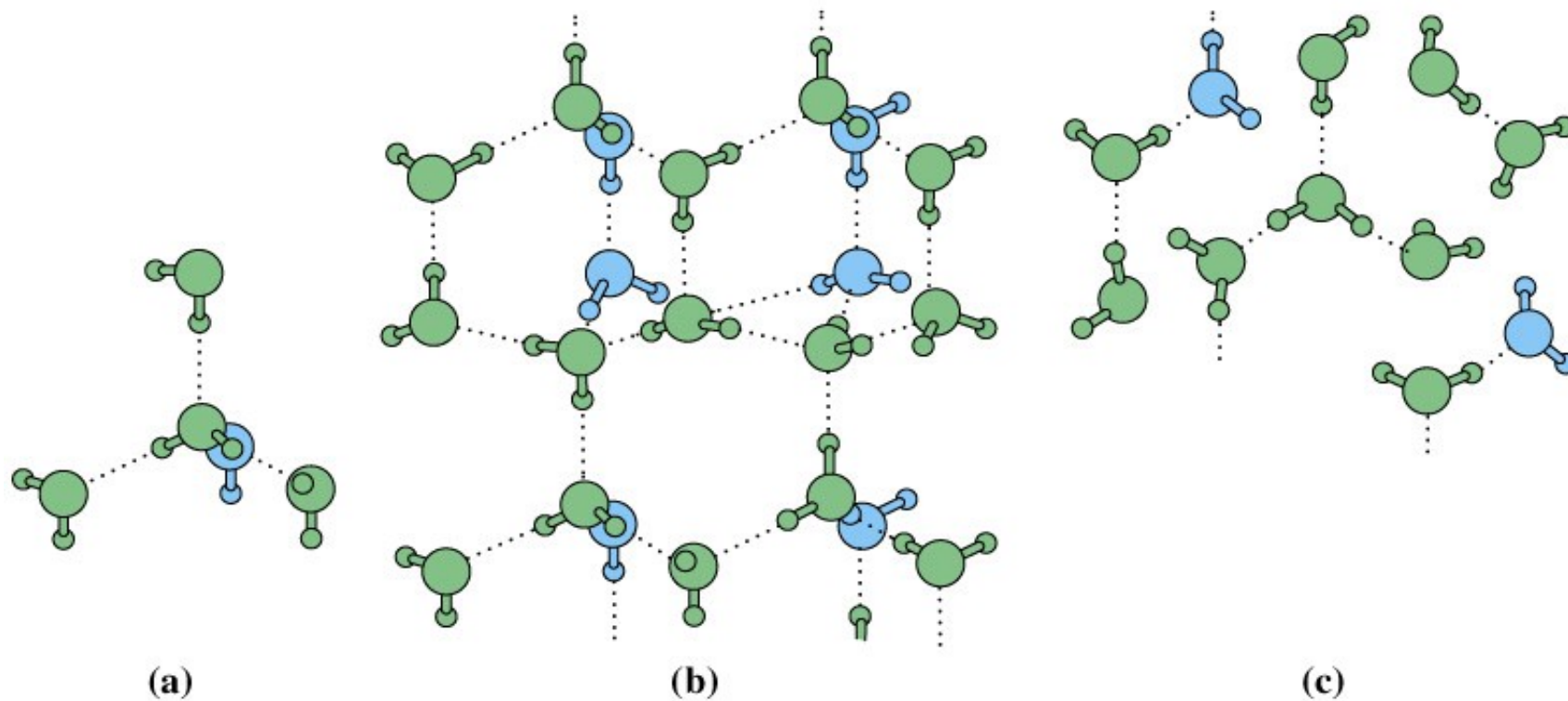
Característic de cada substància

(aigua: $T_c = 374^\circ\text{C}$, $P_c = 218 \text{ atm}$)

Per damunt del punt crític únicament hi ha una fase fluida, que s'anomena fluid supercrític (FSC)



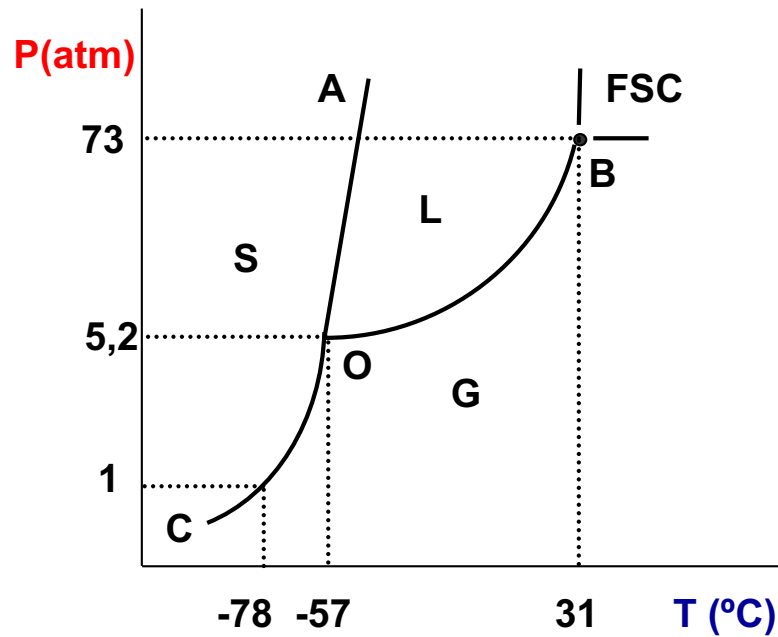
Aproximació al punt crític



Enllaç d'hidrogen en l'aigua

(a) Ordenació tetraèdrica (b) Estructura cristal·lina del gel
(c) Aigua líquida

Diagrama de fases per al CO_2



Corba punt fusió:
Pendent positiu

$$v_s < v_L \rightarrow d_L < d_s$$

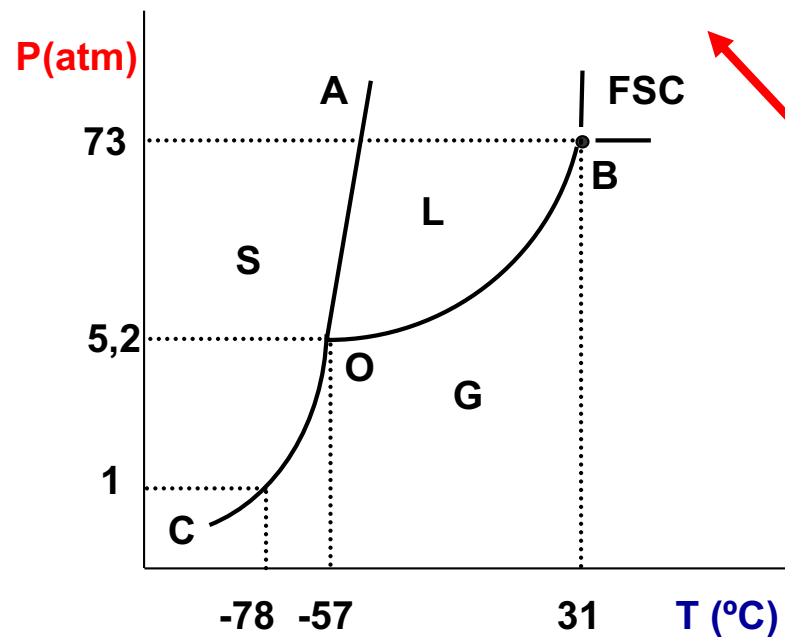
Com $P_{PT} > 1 \text{ atm}$

Sublima

Utilitat: efectes
de fum i boira

$\text{CO}_2(\text{s})$:
gel sec





Més enllà del punt crític

Fluid supercrític

Conseqüència: Per a $T > T_c$ la substància gasosa no es pot liquar, per més pressió que apliquem.

Aplicació: CO_2 supercrític s'utilitza per extraure la cafeïna del cafè.



QUÍMICA GENERAL II

(Grau de Química)

Tema 5

Dissolucions

CONTINGUT

1. Definicions. Formes d'expressar la concentració
2. Concepte de dissolució ideal. Llei de Raoult
3. Dissolucions binàries ideals. Diagrames P-X i T-X.
Magnituds termodinàmiques de mescla
4. Dissolucions diluïdes ideals. Llei de Henry
5. Propietats col·ligatives

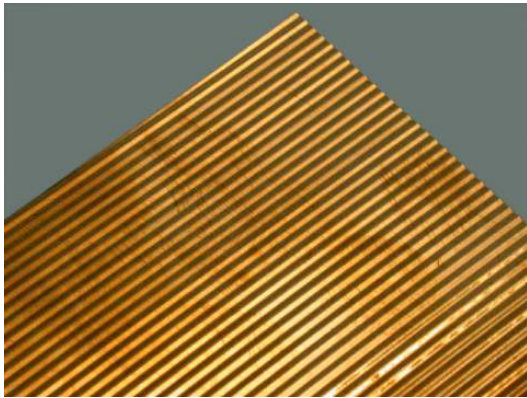
1. DEFINICIONS. FORMES D'EXPRESSAR LA CONCENTRACIÓ

Dissolució: Mescla homogènia de dues o més substàncies.

Classificació de les dissolucions

En funció de la fase:

Sòlida



Líquida



Gasosa



- En funció del nombre de components:

- * Binària
- * Ternària
- * Quaternària
-
-
-

Dissolvent: Component que està present en major quantitat o que determina l'estat de la matèria en el qual existeix una dissolució.

Soluts: La resta de components.

Classificació de les dissolucions líquides

- En funció del dissolvent: aquoses i no aquoses
- En funció de l'estat del solut:

Solut sòlid



Solut líquid



Solut gasós



- En funció de la naturalesa del solut:

Electrolítics: solut es dissocia en ions
(ex. sal) (conduïxen l'electricitat)

No electrolítics: solut no es dissocia en ions
(ex. sucre) (no conduïxen l'electricitat)

La descripció d'una dissolució implica conèixer els seus components i les seues quantitats relatives → CONCENTRACIÓ

Formes d'expressar la concentració

- **Fracció molar (x_i)**

$$x_i = \frac{n_i}{n_T}$$

- Representa el tant per 1 en mols d'i
- Adimensional

$$\sum_i x_i = 1$$

- **Molalitat (m)**

$$m = \frac{n_{\text{solut}}}{\text{Kg}_{\text{dissolvent}}}$$

- Unitats: $\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ (molal, m)
- Avantatge: No varia amb T

• Molaritat (M)

$$M = \frac{n_{\text{solut}}}{V_{\text{dissolució}} \text{ (L)}}$$

- Unitats: mol·L⁻¹ (molar, M)
- Desavantatge: Varia amb T
- Avantatge: Facilitat per a mesurar V

• Normalitat (N)

$$N = \frac{\text{equivalents}_{\text{solut}}}{V_{\text{dissolució}} \text{ (L)}}$$

- Unitats: equiv·L⁻¹ (normal, N)
- Desavantatge: depèn de la reacció
- Ús no recomanat

equivalents (i) = $n_i \cdot \text{valència}$

- ↗ Protons transferits en rcc. àcid-base
- ↘ Electrons transferits en rcc. redox

• Percentatge en massa (% m)

$$\% \text{massa} = \frac{\text{massa}_{\text{solut}}}{\text{massa}_{\text{dissolució}}} \cdot 100$$

$$\text{ppm} = \frac{\text{massa}_{\text{solut}} \text{ (g)}}{\text{massa}_{\text{dissolució}} \text{ (g)}} \cdot 10^6$$

2. CONCEPTE DE DISSOLUCIÓ IDEAL. LLEI DE RAOULT

Estudi dels gasos: Fàcil gràcies al **model del gas ideal**.

- Model senzill per tal de predir el seu comportament.
- Referent per a l'estudi de gasos reals.

1) Descripció fenomenològica: $PV = nRT$

2) Descripció molecular:

- Molècules puntuals (V negligible).
- No existeixen interaccions intermoleculars entre elles.

No podríem tenir un model semblant per a dissolucions?

¡ Sí !

MODEL DE LA DISSOLUCIÓ IDEAL

1) Descripció molecular

Dissolució en la qual les molècules de les diferents espècies són tan paregudes que les molècules d'un dels components poden substituir les de l'altre sense que es produïska una variació de l'estructura espacial de la dissolució ni de l'energia de les interaccions intermoleculars presents en ella.

2) Descripció fenomenològica

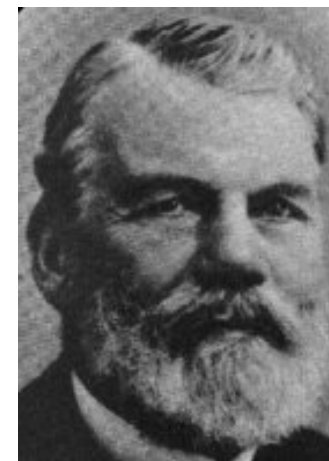
Llei de Raoult

$$P_i = P_i^0 x_i^L$$

Pressió parcial d'i en el vapor en equilibri amb la dissolució

Pressió de vapor del líquid i pur

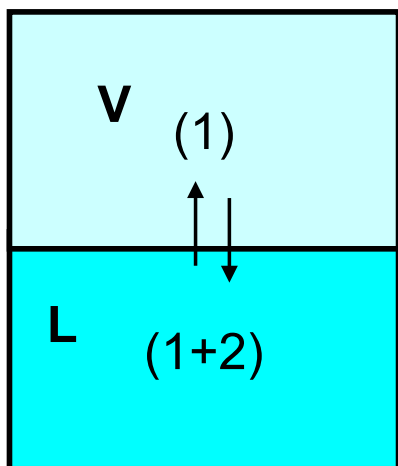
Fracció molar d'i en la dissolució líquida



François Marie Raoult
(1830-1901)

Dissolució líquida ideal:

Solut no volàtil (component 2) i dissolvent volàtil (component 1)



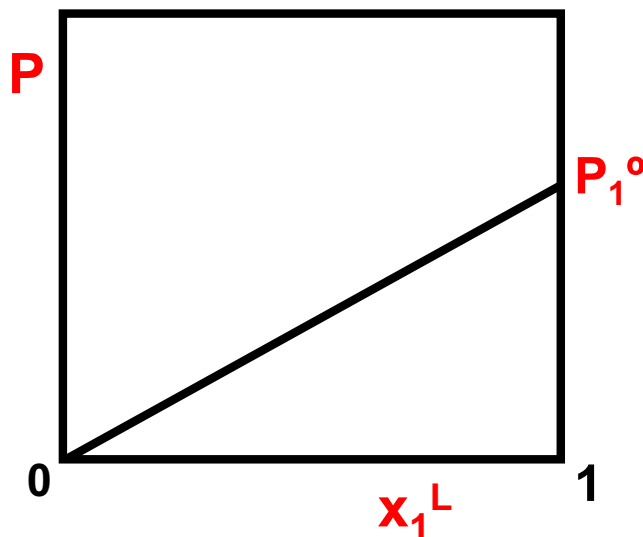
Equilibri $L \leftrightarrow V$

Dissolució
ideal

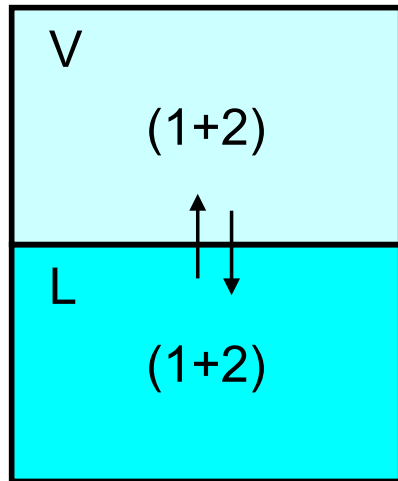


Llei de
Raoult

$$P_1 = P_1^0 x_1^L$$



3. DISSOLUCIONS BINÀRIES IDEALS. DIAGRAMES P-X i T-X



Dissolució ideal: components 1 i 2 (volàtils)

Equilibri $L \leftrightarrow V$

**Dissolució
ideal**



**Llei de
Raoult**

$$\left\{ \begin{array}{l} P_1 = P_1^0 x_1^L \\ P_2 = P_2^0 x_2^L \end{array} \right.$$

En el vapor, d'acord amb la llei de Dalton:

$$P_{\text{TOT}} = P_1 + P_2 \quad ; \quad P_1 = x_1^V P_{\text{TOT}} \quad ; \quad P_2 = x_2^V P_{\text{TOT}}$$

Amb aquestes expressions es pot conèixer la composició del vapor a partir de la del líquid (no tenen per què ser iguals).

MAGNITUDS TERMODINÀMIQUES DE MESCLA

Magnitud de mescla: Diferència entre el valor de la magnitud en la dissolució i la dels components purs.

Compostos purs \rightarrow Dissolució

$$\Delta X_M = X_{\text{dissoluc}} - X^0$$

En el cas d'una dissolució ideal (T i P constants)

$\Delta V_M = 0$ No hi ha canvi de volum quan es forma la dissolució, ja que no canvia l'estructura espacial

$\Delta U_M = 0$ Ja que no canvia l'energia de les interaccions quan es forma

$\Delta H_M = 0$ No hi ha calor de mescla a P constant

$\Delta S_M > 0$ Augmenta el desordre

$\Delta G_M < 0$ Formació de la dissolució: espontània

Diagrama P-X (a T constant, dissolució ideal)

Dóna P_1 , P_2 i P_{TOT} (P) en l'equilibri en funció de la composició del líquid (x_1^L)

$$P_1 = P_1^0 x_1^L$$

$$P_2 = P_2^0 x_2^L$$

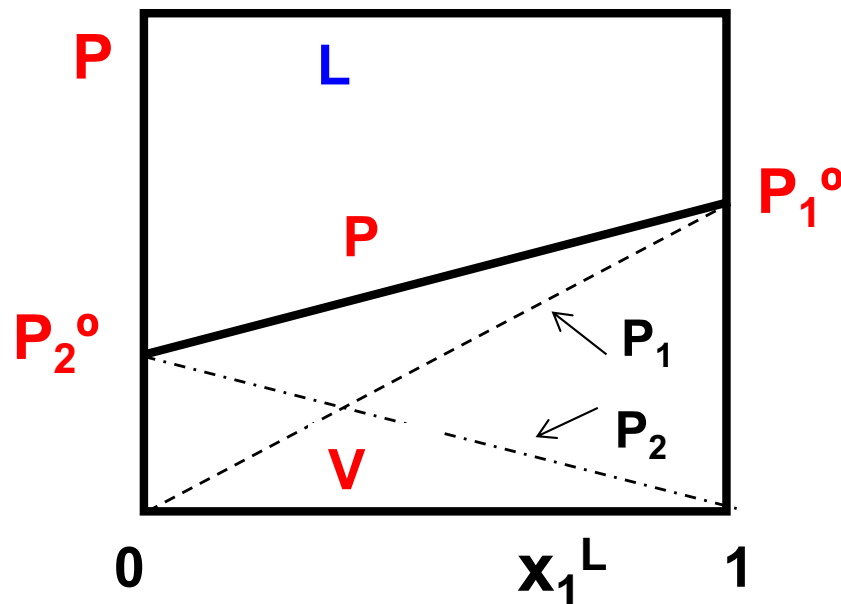
$$P_{\text{TOT}} = P = P_1 + P_2 = P_1^0 x_1^L + P_2^0 x_2^L = P_1^0 x_1^L + P_2^0 (1 - x_1^L) = P_1^0 x_1^L + P_2^0 - P_2^0 x_1^L$$

$$P = P_2^0 + (P_1^0 - P_2^0) x_1^L$$

$$P_1^0 > P_2^0$$



Comp 1 més volàtil



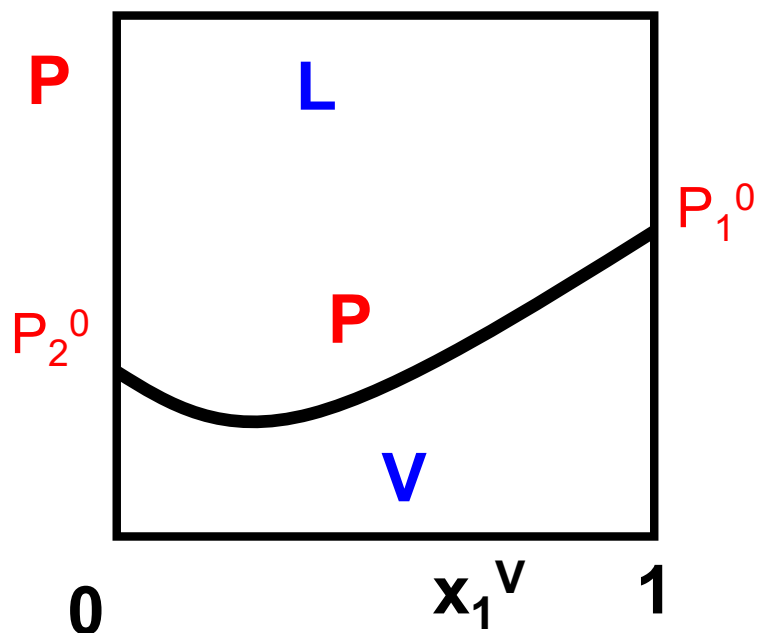
No informa de la composició del vapor (x_1^V)

$$x_1^v = \frac{P_1}{P} = \frac{P_1^0 x_1^L}{P} \rightarrow x_1^L = \frac{P x_1^v}{P_1^0}$$

$$P = P_2^0 + (P_1^0 - P_2^0) \frac{P x_1^v}{P_1^0}$$

$$P = \frac{P_1^0 P_2^0}{P_1^0 - (P_1^0 - P_2^0) x_1^v}$$

Equació que dóna la P total en funció de la fracció molar del component 1 en el vapor



Corba de P en funció de la composició del vapor (x_1^v)

Podem representar les dues en un mateix diagrama

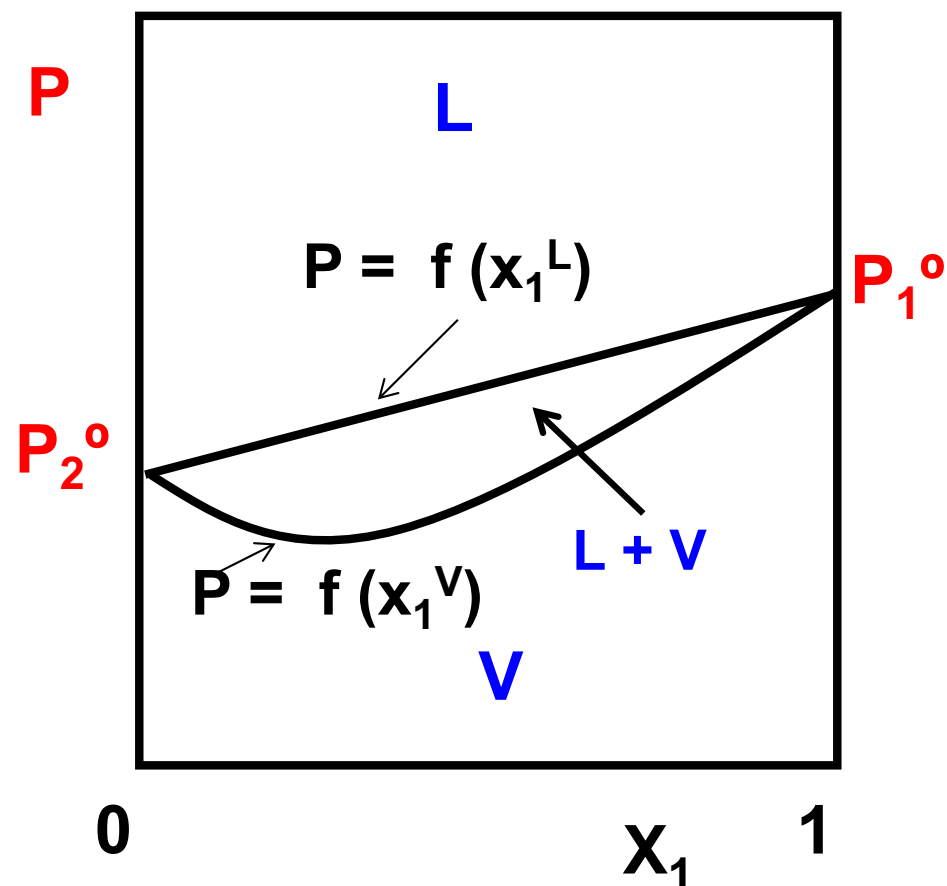
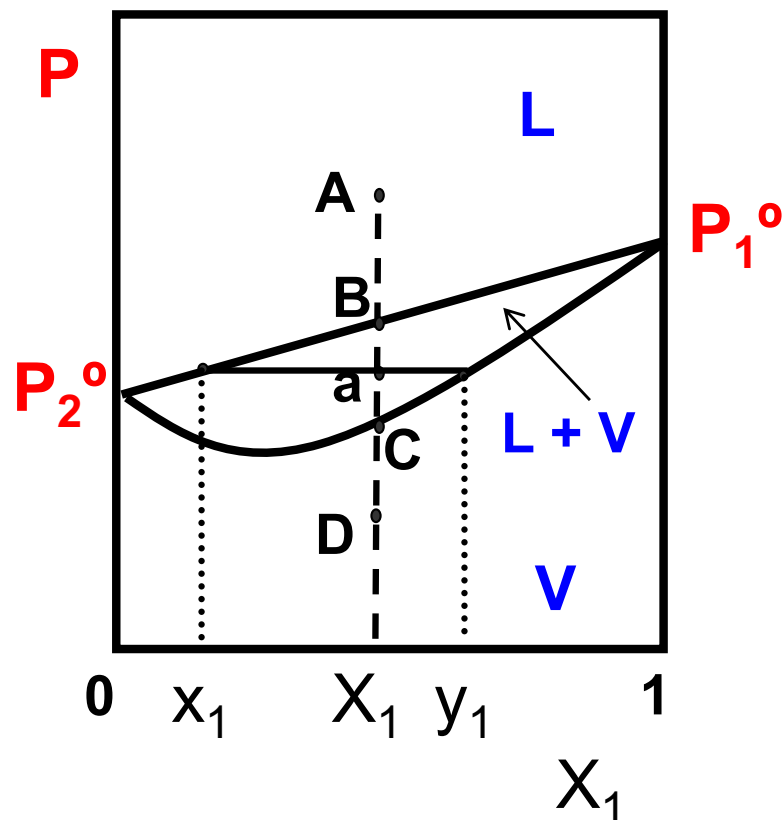


Diagrama de fases P-X
(T constant)

x_1 representa la fracció molar total del component 1

Podem representar les dues en un mateix diagrama

Disminueix P a T constant $A \Rightarrow D$



A: Dissolució líquida

B: Comença a produir-se vapor

a: líq + vapor en equilibri

C: S'evapora l'última gota de líquid

D: Tot vapor

$$x^L = x$$

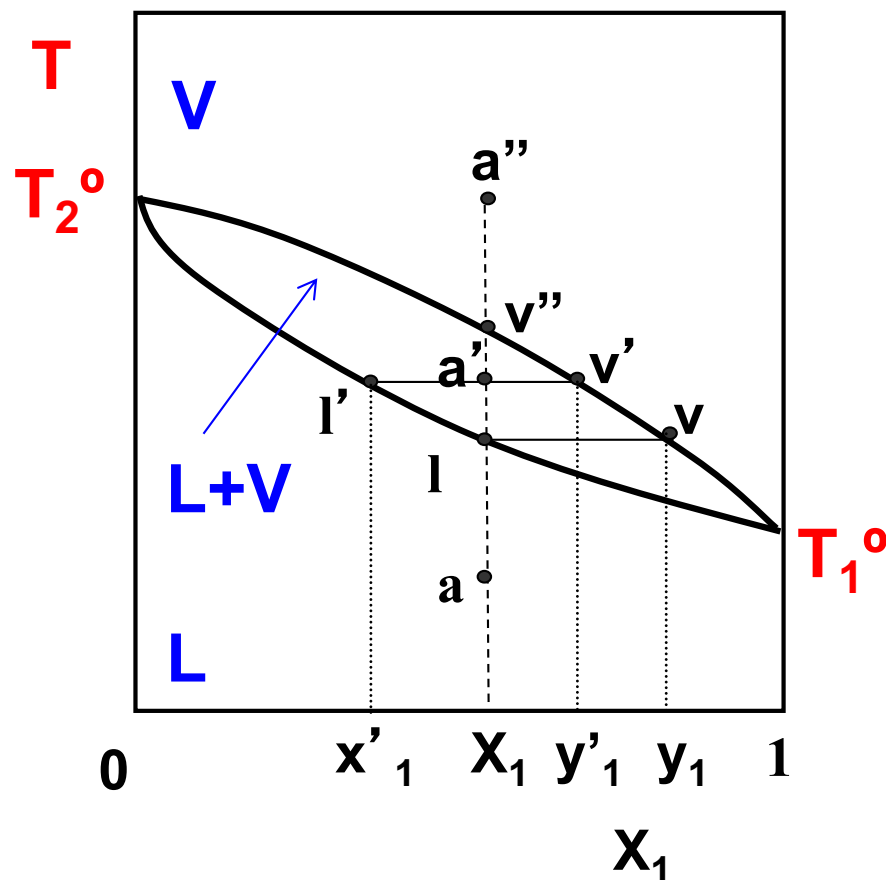
$$x^V = y$$

Diagrama T-X (P constant)

Representa la temperatura d'ebullició de la dissolució en funció de la fracció molar

Augmenta T a P constant $a \Rightarrow a''$

$$T_2^o > T_1^o \quad (P_1^o > P_2^o)$$



a: Només hi ha líquid ($x_1 = X_1$)

l: Apareix el 1er vapor (y_1)

a': Tenim L (x'_1) + V (y'_1)

v'': Desap l'última gota de líq

a'': Només hi ha vapor ($y_1 = X_1$)

$y_1 > X_1$: 1r vapor més ric en el component més volàtil que el líquid original

$$x^L = x$$

$$x^V = y$$

Diagrama T-X

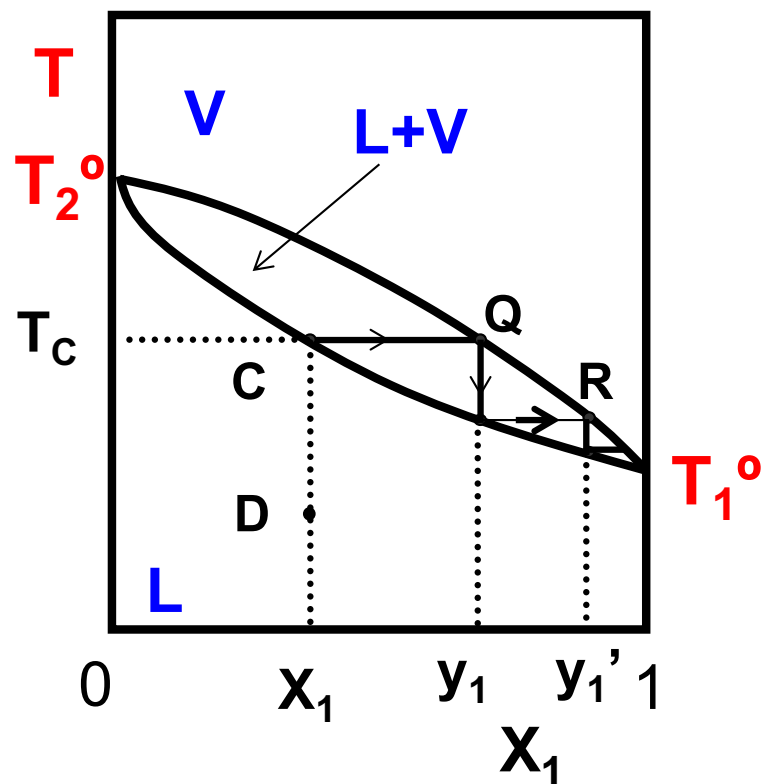
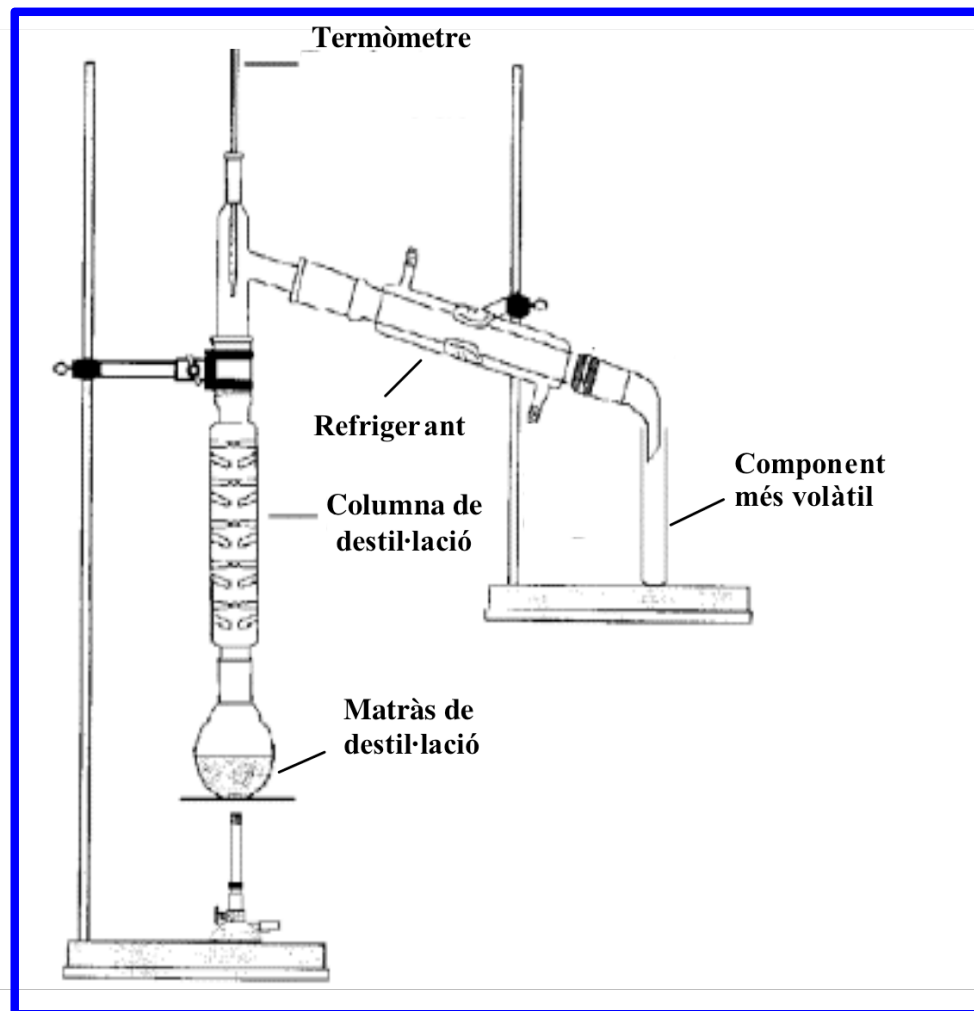


Diagrama T-X en el qual es mostren successives evaporacions i condensac.

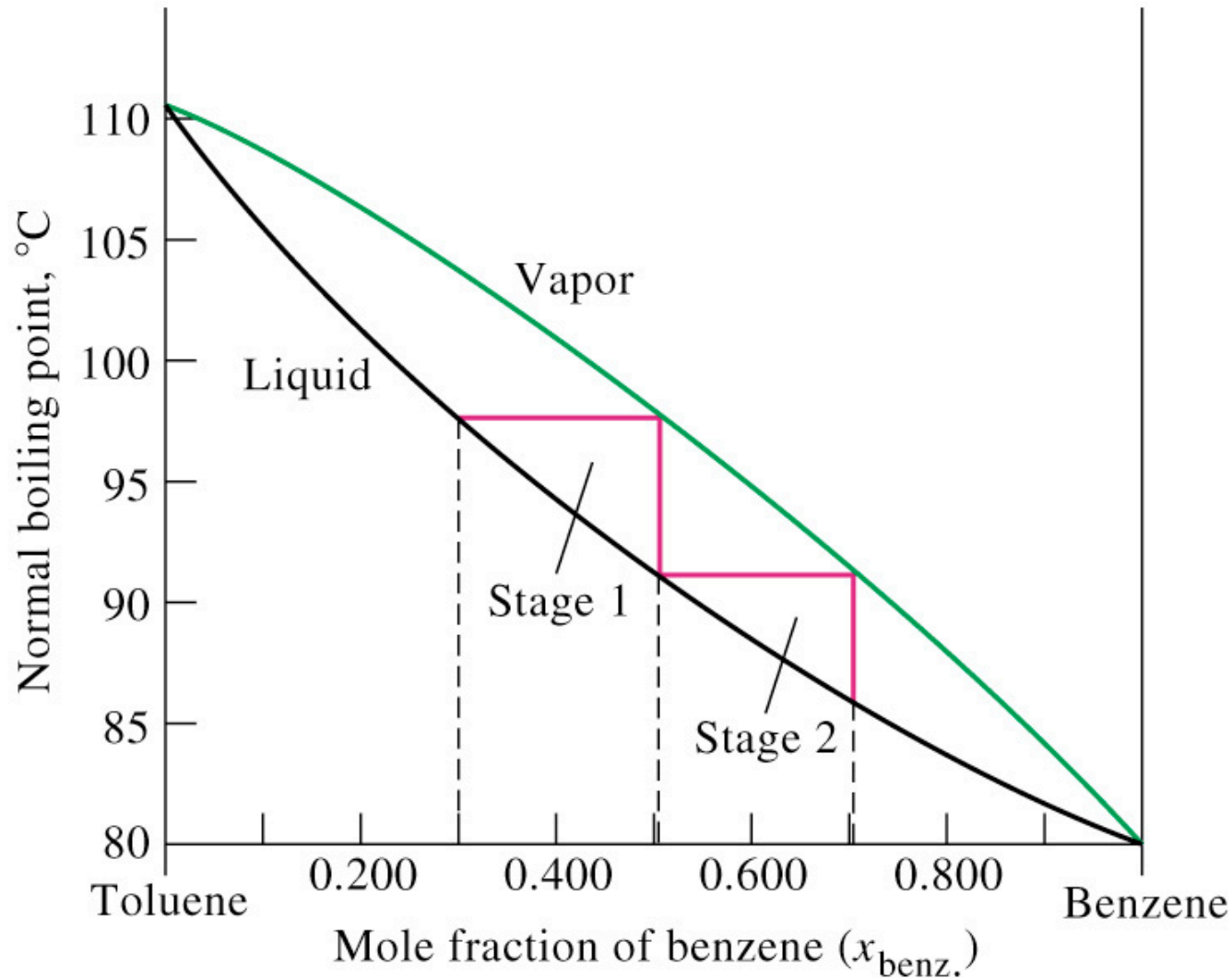


Aparell per a la destil·lació fraccionada

Com que el vapor és més ric en el component més volàtil que el líquid original és possible **separar els 2 components** d'una **dissolució ideal** per **destil·lacions successives**.

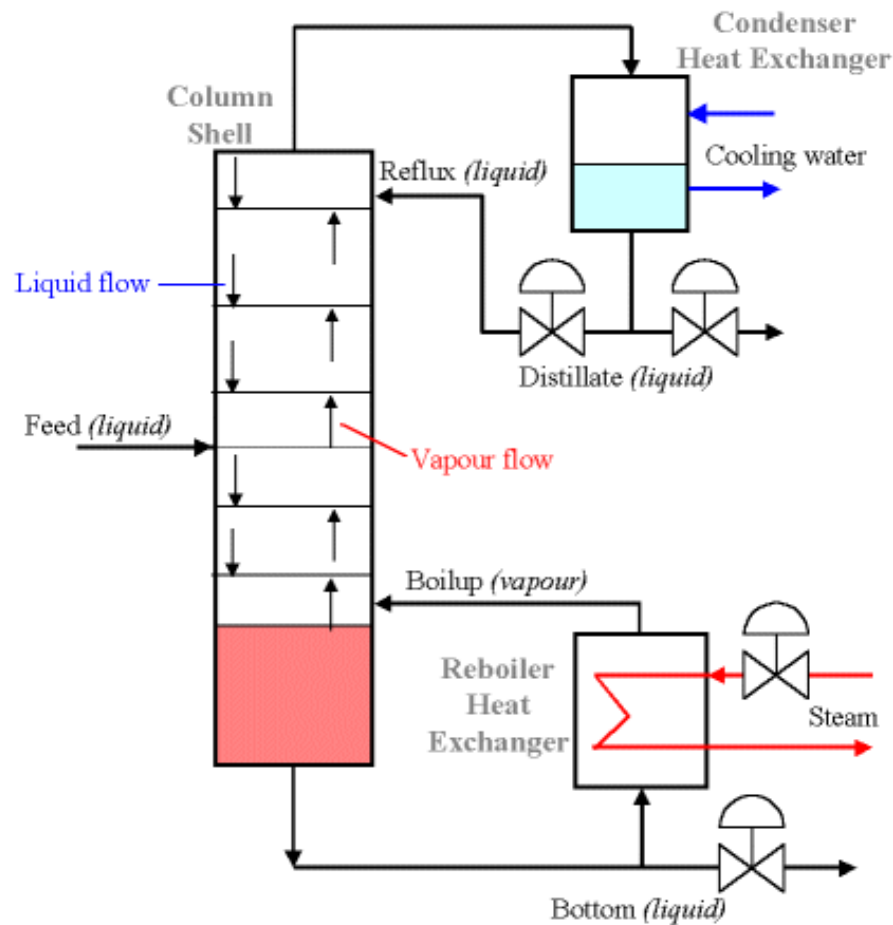
Diagrama T-X (P constant)

Representa la temperatura d'ebullició de mescles benzè-toluè en funció de la fracció molar del benzè.



Destil·lació fraccionada

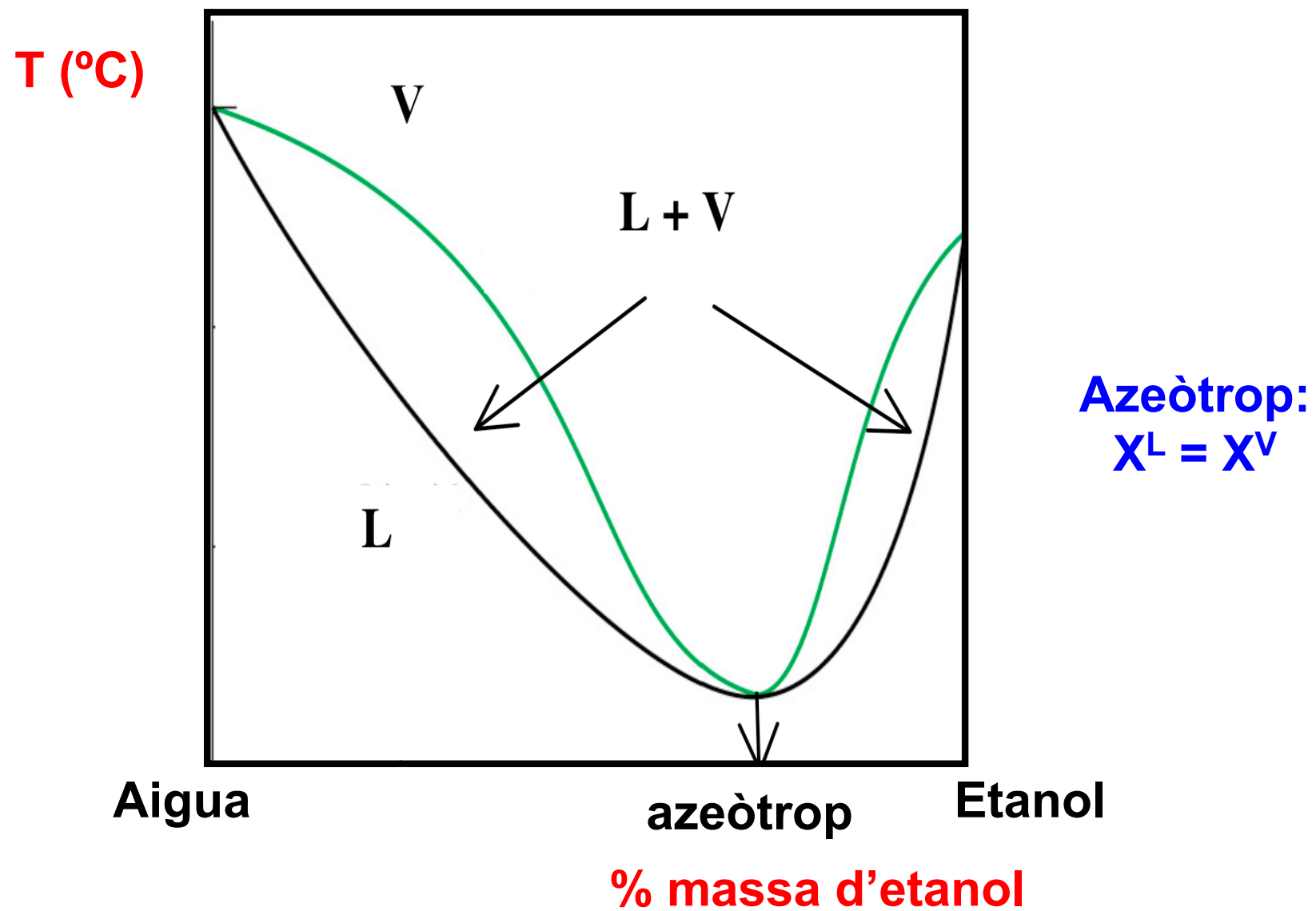
Per a separar les diferents fraccions del petroli s'utilitzen columnes de fraccionament gegants. (En la columna es produeixen un gran nombre de condensacions i revaporitzacions successives).



Destil·lat
(vapor condensat,
ric en component
més volàtil)

Residu
(líquid residual,
ric en component
menys volàtil)





Azeòtrop de punt d'ebullició mínim. Il·lustració per a mescles aigua-etanol

4. DISSOLUCIONS DILUÏDES IDEALS. LLEI DE HENRY

Moltes dissolucions es desvien prou del model de dissolució ideal. Poden presentar desviacions (+) o (-) respecte de la llei de Raoult.

DISSOLUCIONS NO IDEALS (REALS)

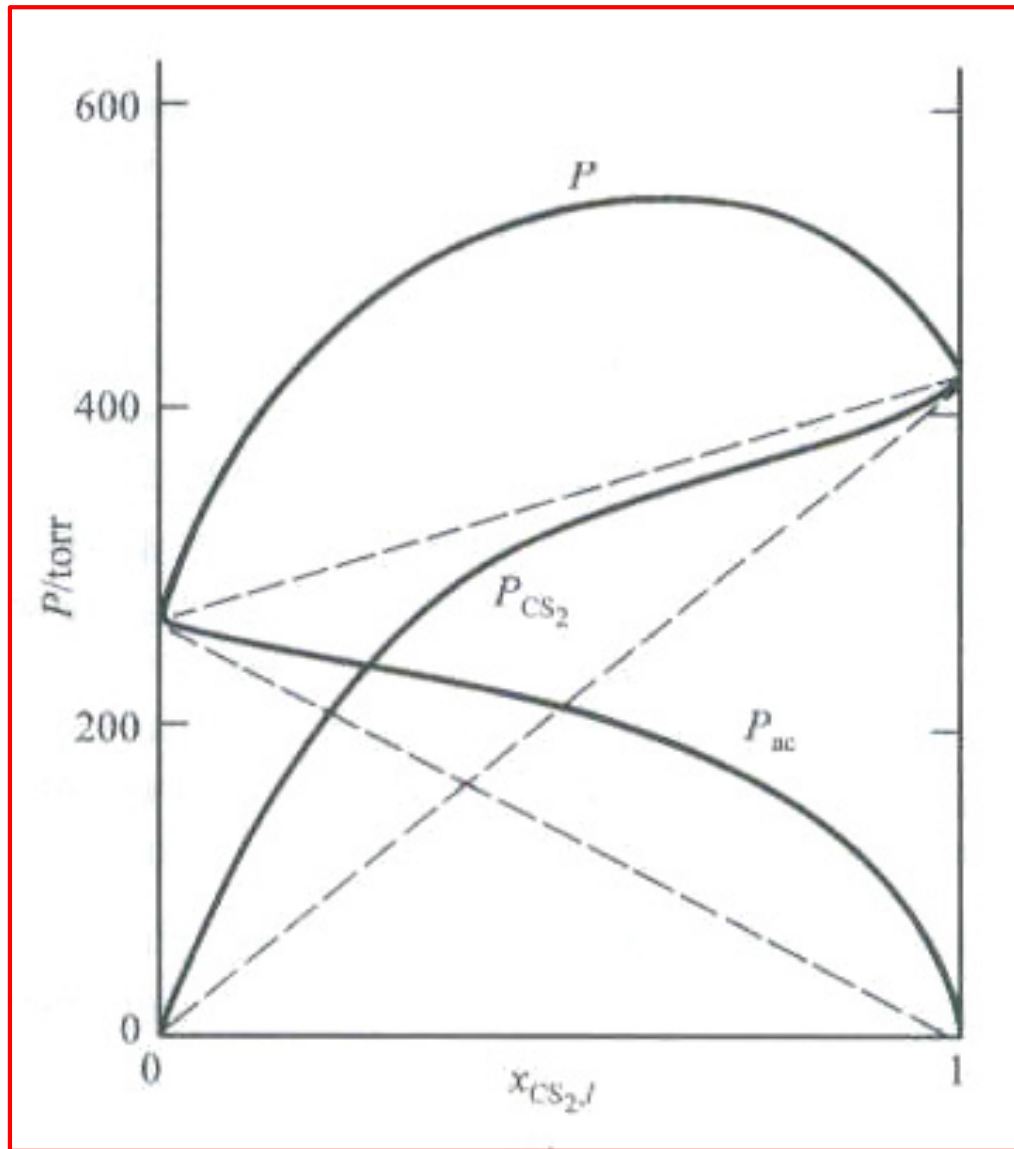
Una desviació (+) es presenta quan les forces intermoleculars en la dissolució ($1 \longleftrightarrow 2$) són menors que en els components purs ($1 \longleftrightarrow 1$ i $2 \longleftrightarrow 2$)

$$P_1 > P_1^0 x_1^L \quad ; \quad P_2 > P_2^0 x_2^L$$

Una desviació (-) es presenta quan les forces intermoleculars en la dissolució ($1 \longleftrightarrow 2$) són majors que en els components purs ($1 \longleftrightarrow 1$ i $2 \longleftrightarrow 2$)

$$P_1 < P_1^0 x_1^L \quad ; \quad P_2 < P_2^0 x_2^L$$

Diagrames P-X

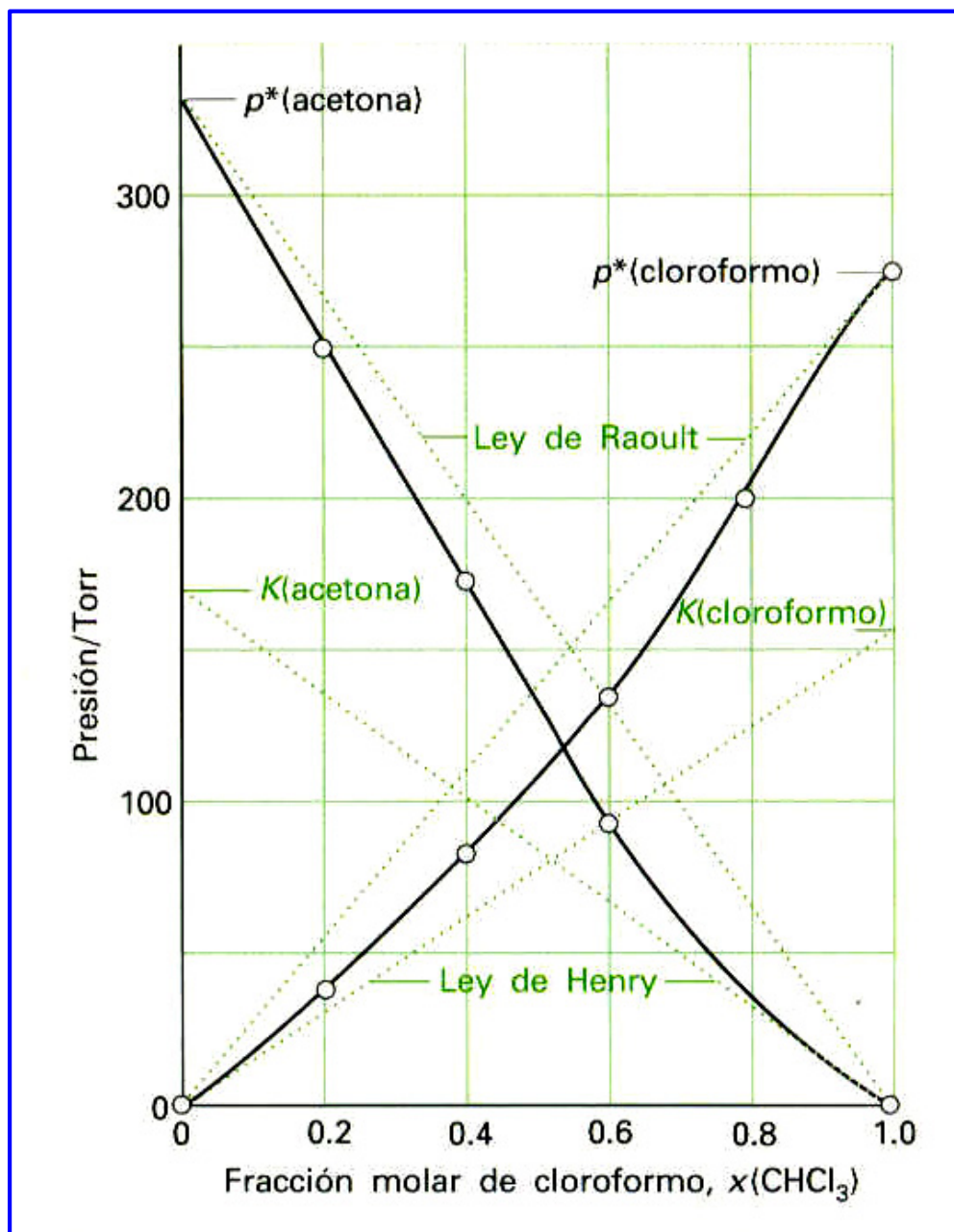


Acetona + CS_2
(molècula polar + molècula apolar)

Desviació (+)
de la llei de Raoult

$$\Delta H_M > 0$$

Diagrames P-X



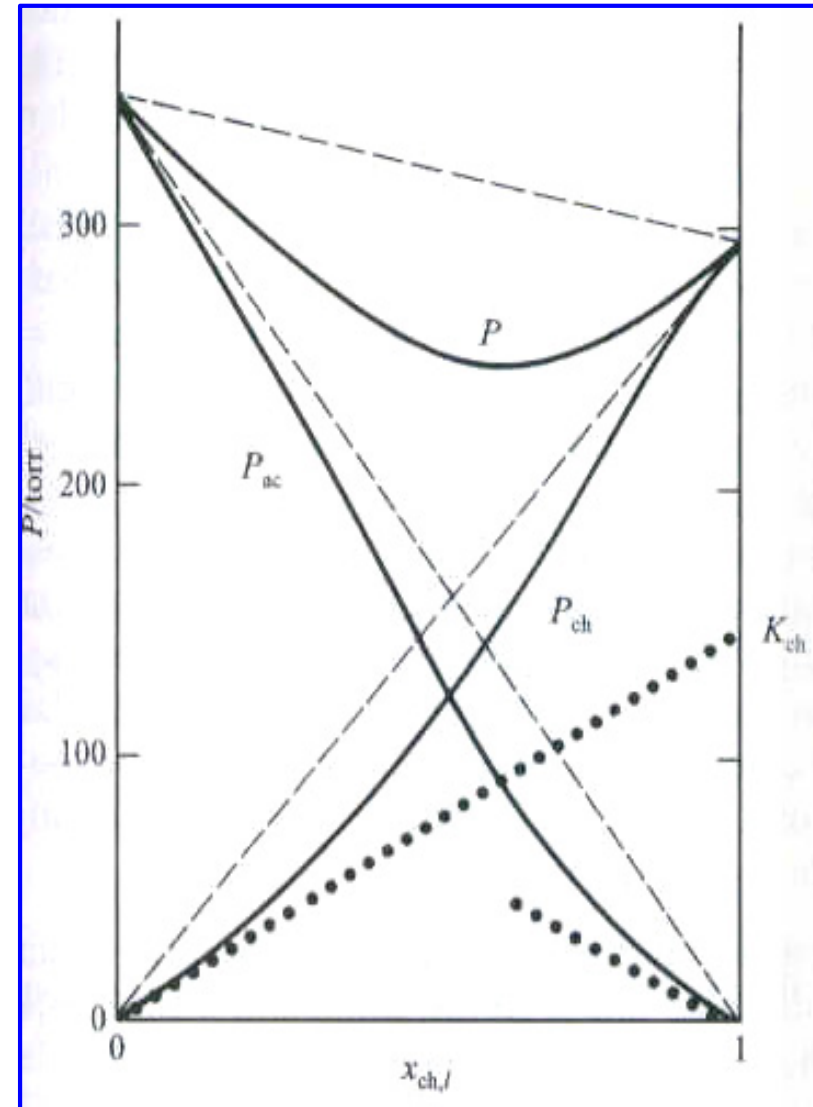
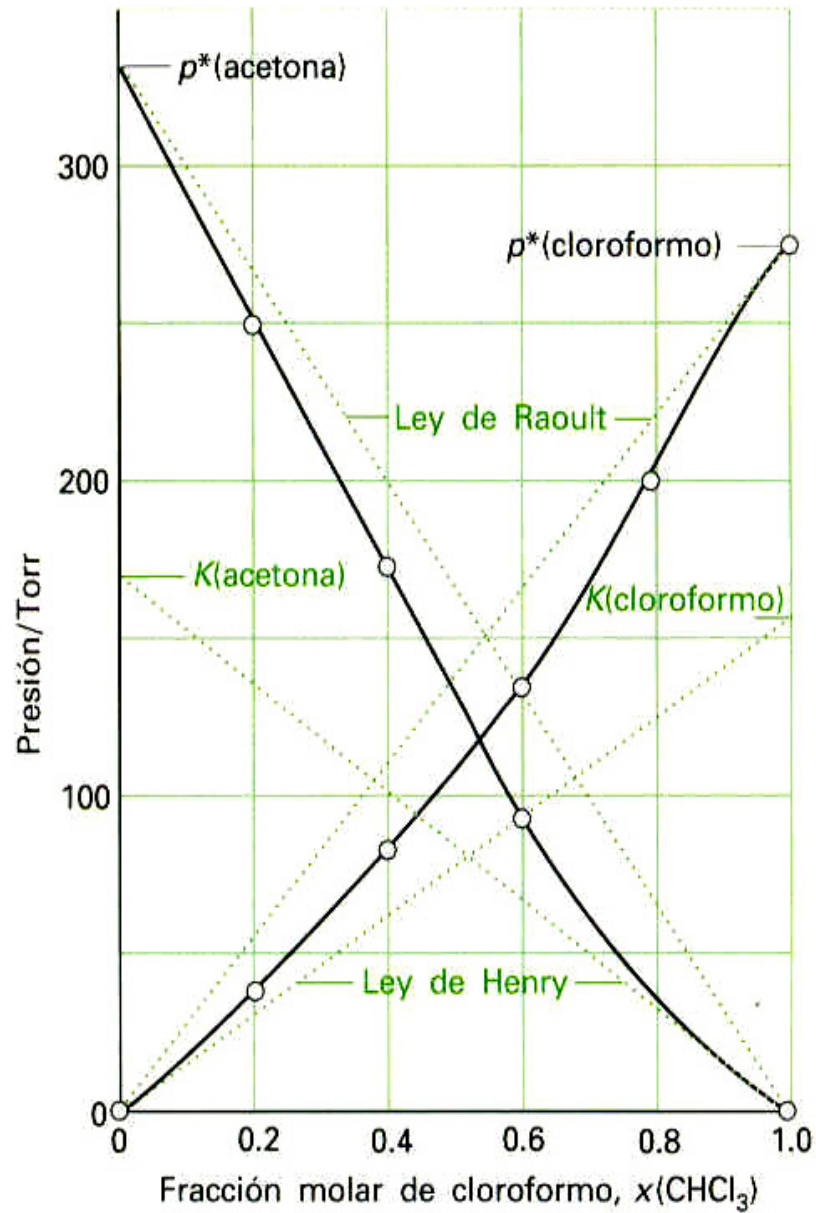
Acetona + cloroform
(molècula polar + molècula polar)

Desviació (-)
de la llei de Raoult

$$\Delta H_M < 0$$

Diagramas P-X

Acetona + cloroformo



Comportament senzill: Dissolucions diluïdes ideals

És el límit quan $x^L(\text{dissolvent}) \rightarrow 1$ i $x^L(\text{solut}) \rightarrow 0$

- El dissolvent (1) obeeix la llei de Raoult: $P_1 = P_1^0 x_1^L$
- El solut (2) obeeix la llei de Henry: $P_2 = K_2 x_2^L$

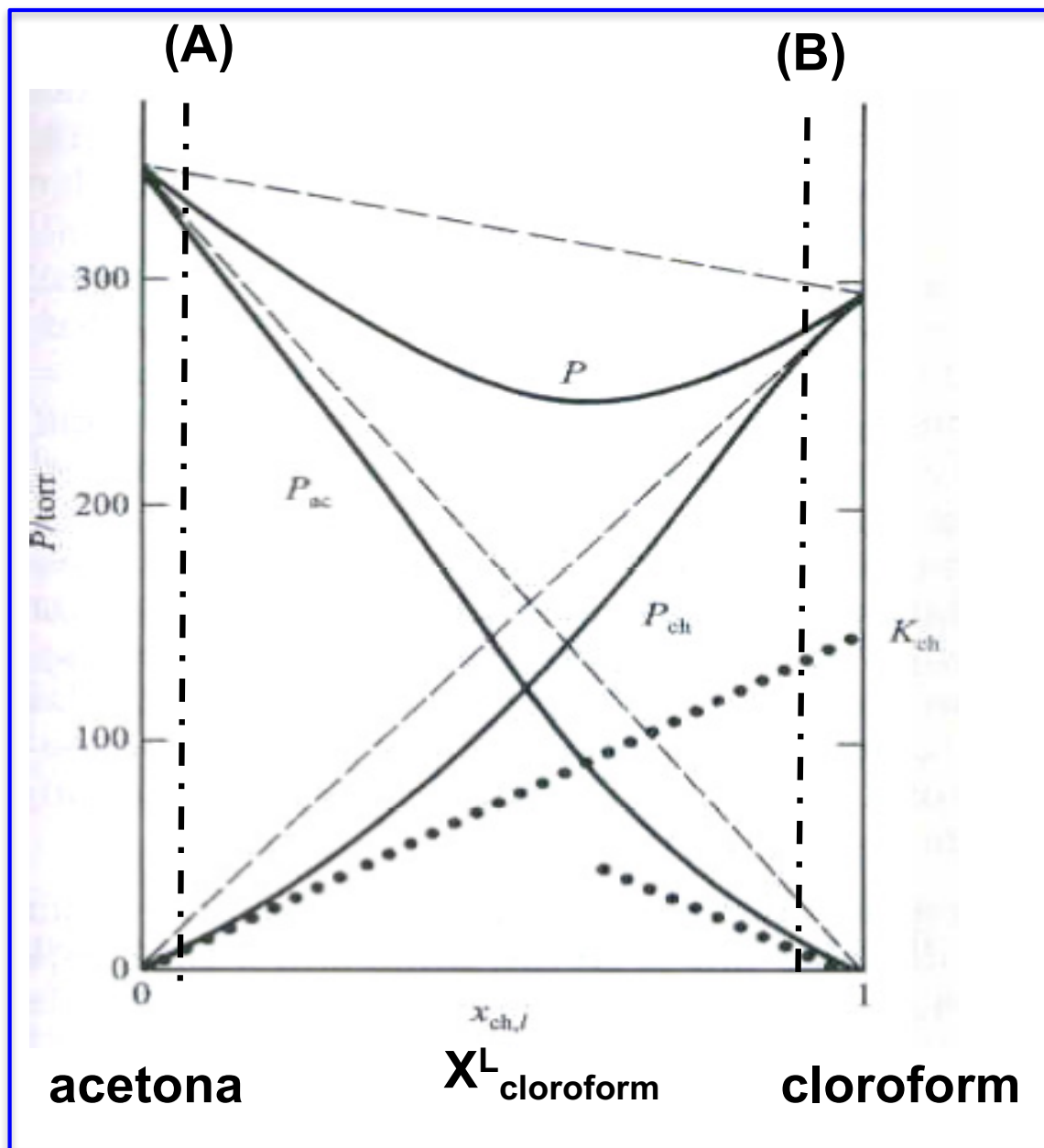
K_2 és la constant de Henry ($K_2 = f(P,T)$)

En condicions de dilució suficientment elevada, totes les dissolucions no electrolítiques passen a ser dissolucions diluïdes ideals.

1803: Estudi de la solubilitat de gasos en líquids a diferents pressions: Llei de Henry



William Henry
(1775-1836)



Dissolució diluïda (A):

Dissolvent: acetona

Solut: cloroform

Dissolució diluïda (B):

Dissolvent: cloroform

Solut: acetona

5. PROPIETATS COL·LIGATIVES

La formació d'una dissolució té conseqüències sobre una sèrie de propietats: **propietats col·ligatives**.



Propietats que depenen únicament de la quantitat de solut, però no de la seua naturalesa (de quin solut es tracta).

1. Disminució de la pressió de vapor
2. Augment de la temperatura d'ebullició
3. Descens de la temperatura de fusió/congelació
4. Pressió osmòtica

Estudiarem dissolucions diluïdes ideals (no electrolítiques) formades per un **dissolvent volàtil (1)** i un **solut no volàtil (2)**

5.1 Disminució de la pressió de vapor

Com que el **solut** és **no volàtil**, la pressió del vapor de la dissolució (**P**) correspondrà a la **pressió de vapor del dissolvent** (P_1).

$$P = P_1 = P_1^0 x_1^L \quad (\text{ja que el dissolvent obeeix la llei de Raoult})$$

Com $x_1^L < 1 \Rightarrow P < P_1^0 \rightarrow$ La pressió de vapor de la dissolució és menor que la del dissolvent pur.

Quant disminueix la pressió de vapor quan es forma la dissolució?

$$\Delta P = P_1^0 - P_1 = P_1^0 - P_1^0 x_1^L = P_1^0 (1 - x_1^L) = P_1^0 x_2^L$$

Aplicació: determinació de masses moleculars.

5.2 Augment del punt o temperatura d'ebullició

Conseqüència de la disminució de la pressió de vapor



La temperatura d'ebullició de la dissolució és major que la del dissolvent pur.

Quant?

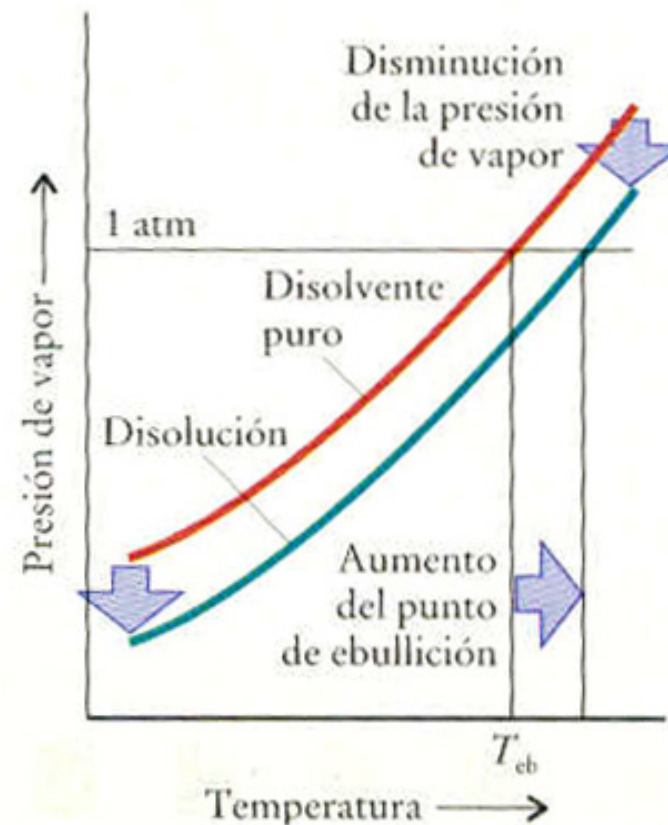
$$\Delta T_e = T_e - T_e^0 = K_e m$$

molalitat

**Constant
ebulloscòpica**

- Propietat del dissolvent (no depèn del solut)
- Unitats: $K \cdot kg \cdot mol^{-1}$

Aplicació: determinació de masses moleculars → **ebulloscòpia**.



5.3 Disminució del punt o temperatura de congelació

L'addició del **solut** provoca un descens del punt o temperatura de fusió/congelació

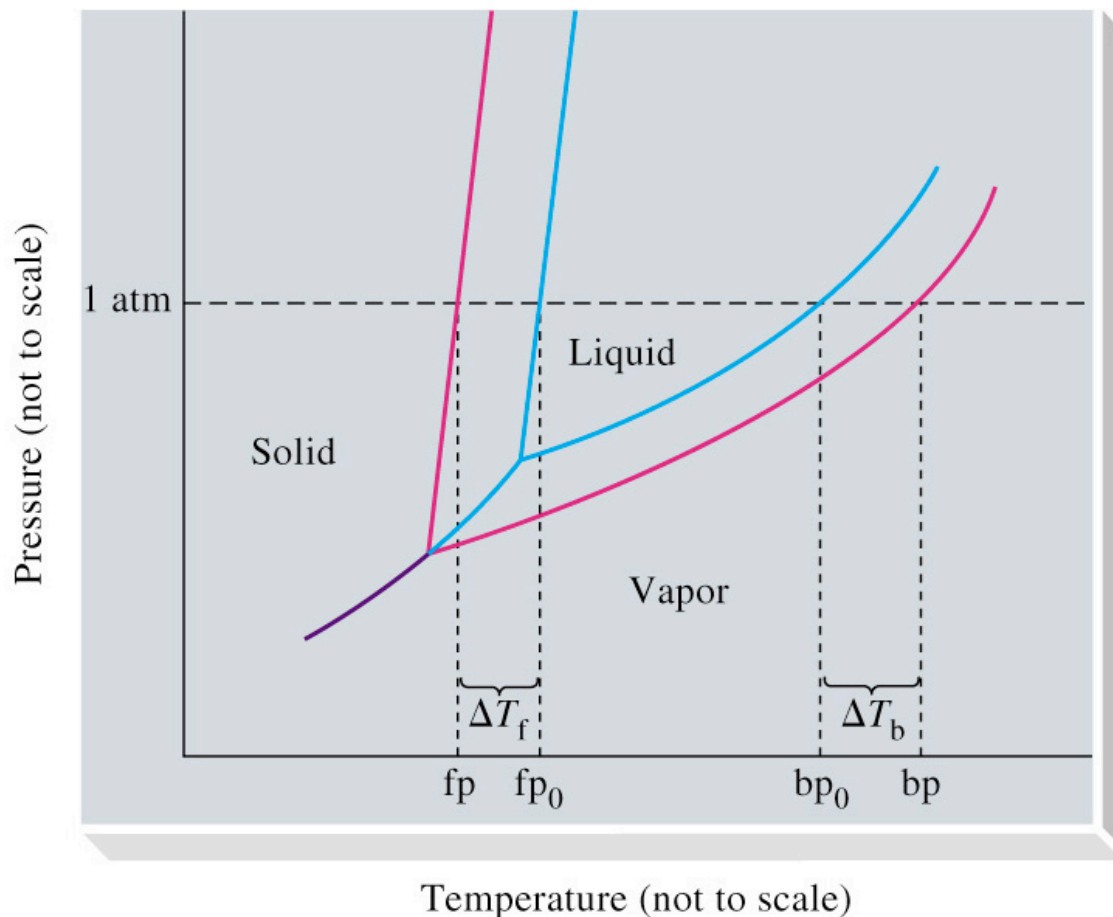
$$\Delta T_f = T_f^0 - T_f = K_f m$$

molalitat

Constant
crioscòpica

- Propietat del dissolvent (no depèn del solut)
- Unitats: $K \cdot kg \cdot mol^{-1}$

Aplicació: determinació de masses moleculars → **crioscòpia**.



Constants crioscòpiques i ebulloscòpiques

Dissolvent	P. fusió(°C)	K_f (K·kg·mol ⁻¹)	P. ebull.(°C)	K_e (K·kg·mol ⁻¹)
Acetona	-95,35	2,40	56,2	1,71
Benzè	5,5	5,12	80,1	2,53
Càmfora	179,8	39,7	204	5,61
CCl ₄	-23	29,8	76,5	4,95
Ciclohexà	6,5	20,1	80,7	2,79
Naftalè	80,5	6,94	212,7	5,80
Fenol	43	7,27	182	3,04
Aigua	0	1,86	100	0,51

$$K_f > K_e$$

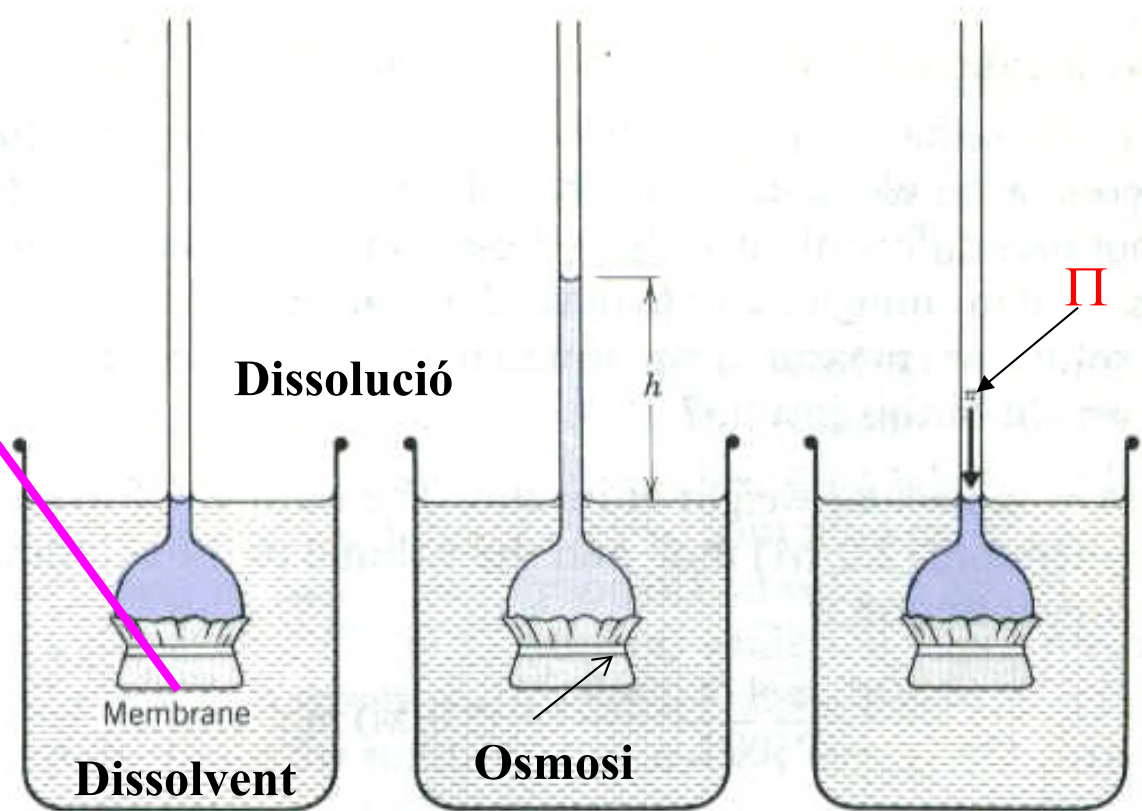
El descens crioscòpic es més acusat que l'ascens ebulloscòpic

- Aplicacions** {
- Determinació de masses moleculars → **crioscòpia**
 - Anticongelants, afegir sal a les carreteres...

5.4 Pressió osmòtica

Membrana semipermeable:

Permet el pas de molècules petites de **dissolvent** i reté les molècules grans de **solut**



Osmosi: Flux de dissolvent a través d'una membrana semipermeable cap al si d'una dissolució més concentrada

La pressió necessària per tal de detenir el flux: **Pressió osmòtica (Π)**

Pressió osmòtica

$$\Pi = C R T \quad \text{Equació de Van't Hoff}$$

Molaritat

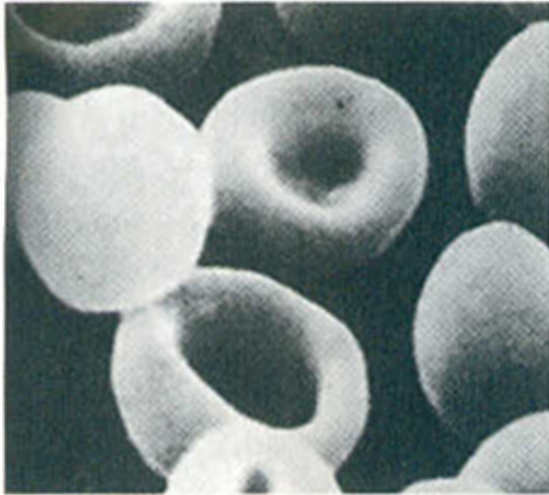
Aplicacions

- Determinació de masses moleculars → **osmometria** (especialment per a molècules amb masses moleculars elevades com, p.ex., macromolècules biològiques).
- Osmosi inversa → **dessalinització** (aplicar a la dissolució una pressió major que la Π , provocant un flux d'eixida del dissolvent).

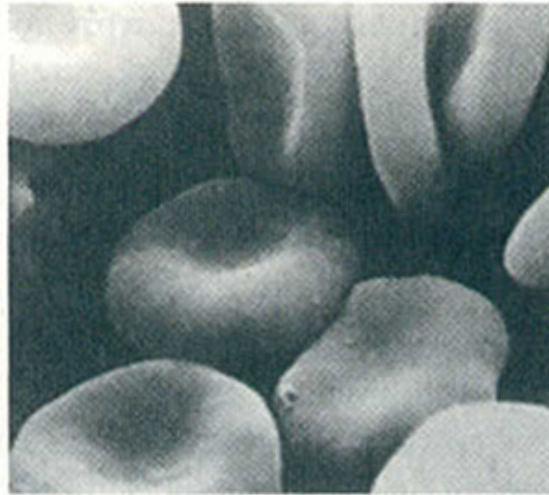
Importància en els éssers vius:

Les parets cel·lulars actuen com a membranes semipermeables: permeten el pas de molècules petites (aigua, molècules de nutrients) però no de grans (enzims, proteïnes...).

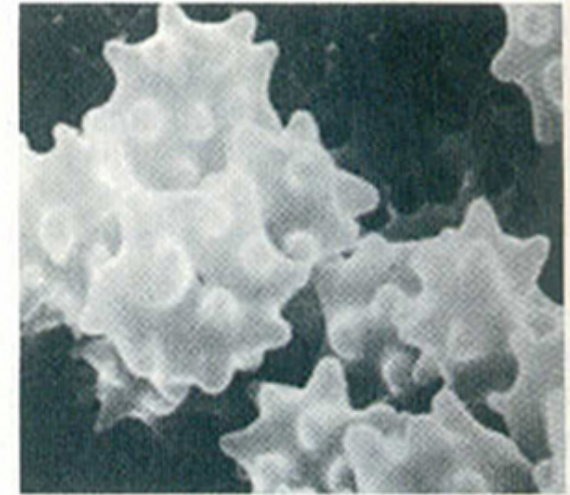
Glòbuls rojos de la sang: Han d'estar en dissolucions aquoses de concentració apropiada per funcionar correctament.



Dissolució isotònica
(mateixa Π que els fluids intracel·lulars dels glòbuls)



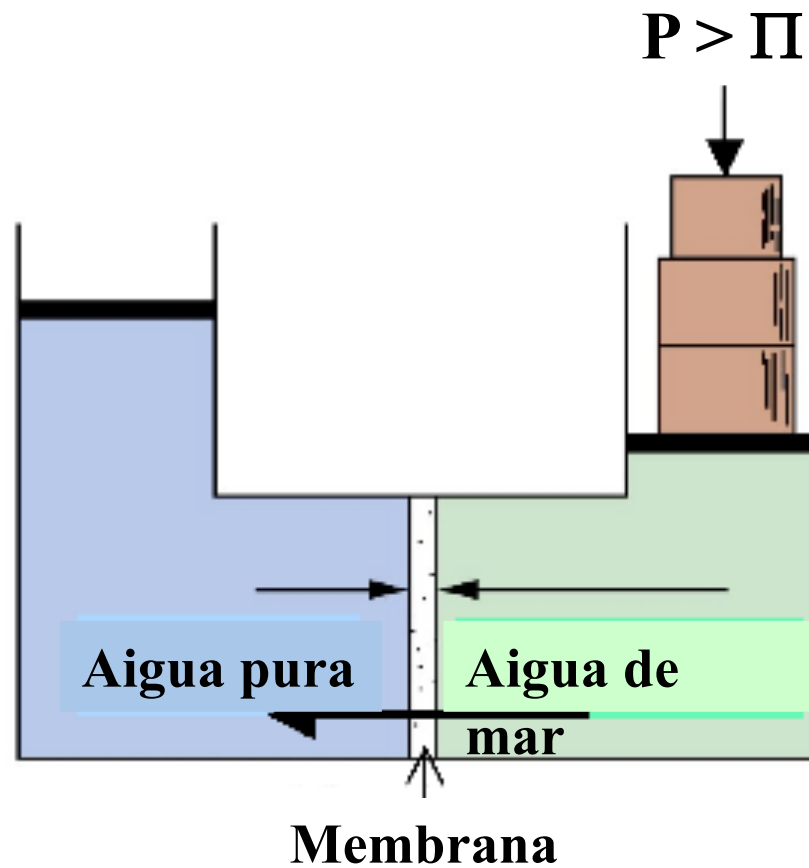
Dissolució hipotònica
(menor Π)
(entra aigua i pot causar la ruptura: hemòlisi)



Dissoluc. hipertònica
(major Π)
(ix aigua: crenació)

➔ Sèrum fisiològic (dissolució NaCl al 0,9 % (m/V))

L'aigua va cap a la dissolució més concentrada a través de la membrana cel·lular



Dessalinització de l'aigua de mar per **osmosi inversa**

QUÍMICA GENERAL II

(Grau de Química)

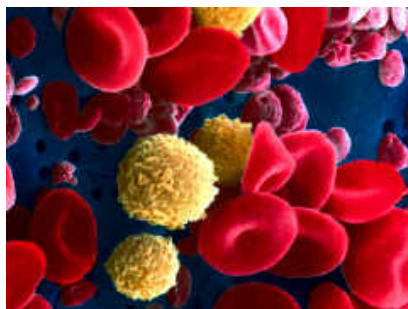
Tema 6

Equilibris àcid-base

“Probablement no hi haja un altre equilibri tan important com el d'àcids i bases”

B. M. Mahan i R. J. Myers

Química. Curso Universitario (4^a ed.).



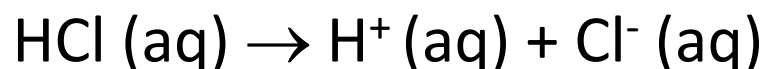
CONTINGUT

1. Definicions d'àcids i bases
2. L'autoionització de l'aigua. Escala de pH
3. Força d'àcids i bases. Constants de ionització.
4. Tractament exacte dels equilibris de ionització.
Càlcul del pH i de les concentracions en l'eq.
5. Hidròlisi
6. Dissolucions amortidores o tampó

1. DEFINICIONS D'ÀCIDS I BASES

a) Arrhenius (1883)

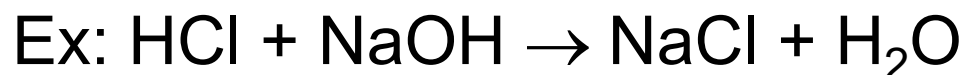
Àcid: Substància que, en dissolució aquosa, dóna H^+



Base: Substància que, en dissolució aquosa, dóna OH^-



Reacció de neutralització: àcid + base \rightarrow sal + aigua





1903
Tercer premi Nobel
de Química

“En reconeixement als extraordinaris serveis que ha prestat al progrés de la química mitjançant la seua teoria electrolítica de la dissociació”.

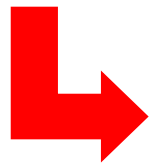
[[http:// nobelprize.org /chemistry/laureates/1903/index.html](http://nobelprize.org/chemistry/laureates/1903/index.html)]



Svante August Arrhenius
(1859-1927)

Limitacions:

- * Substàncies amb propietats bàsiques que no contenen ions hidroxil (p.ex: NH_3 líquid)
- * Es limita a dissolucions aquoses

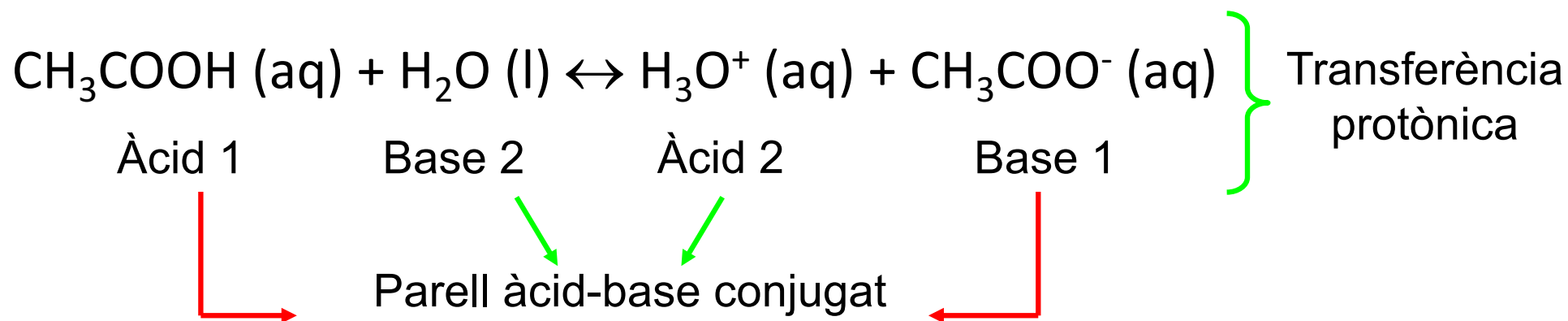


Es requereix una perspectiva més general

b) Brønsted-Lowry (1923) (Teoria de transferència protònica)

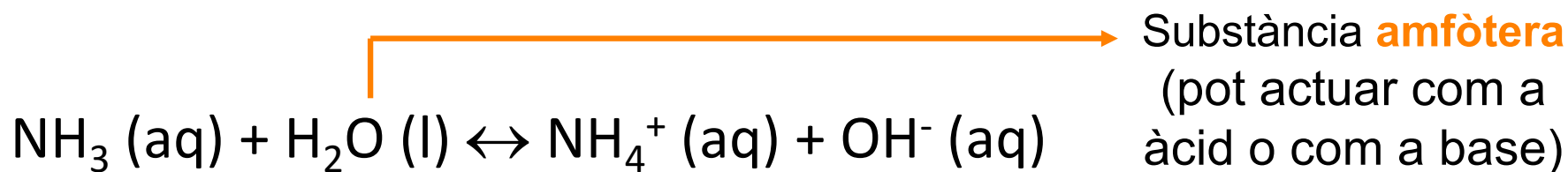
Àcid: Espècie que té tendència a cedir un H^+

Base: Espècie que té tendència a acceptar un H^+



Avantatges {

- * Ja no es limita a dissolucions aquoses
- * S'explica el comportament bàsic de, p.ex, NH_3





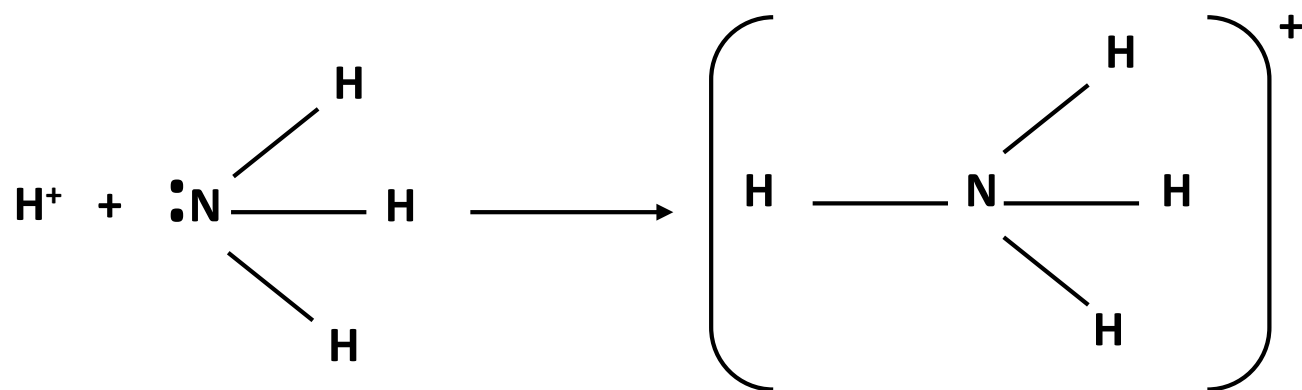
Johannes Nicolaus Brønsted
(1879-1947) (Dinamarca)



Thomas Martin Lowry
(Anglaterra) (1874-1936)

c) Lewis (1923)

Per tal que una substància accepti un H^+ ha de posseir un parell d'electrons no compartits.

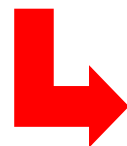


Àcid: Espècie que pot acceptar parells d'electrons

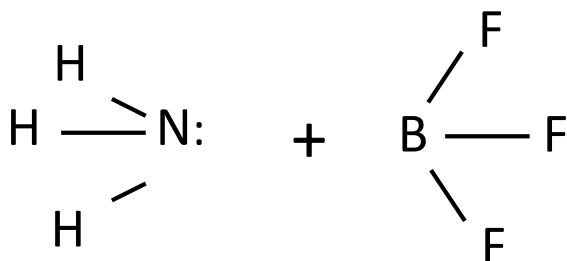
Base: Espècie que pot cedir parells d'electrons

El H^+ és **àcid** de Lewis, però no és l'únic.

La **base** pot cedir parells d'electrons a altres espècies.

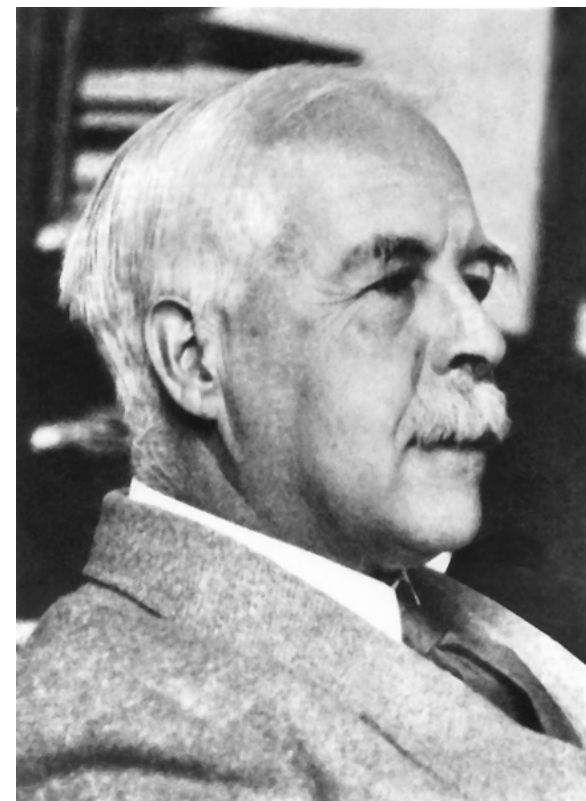
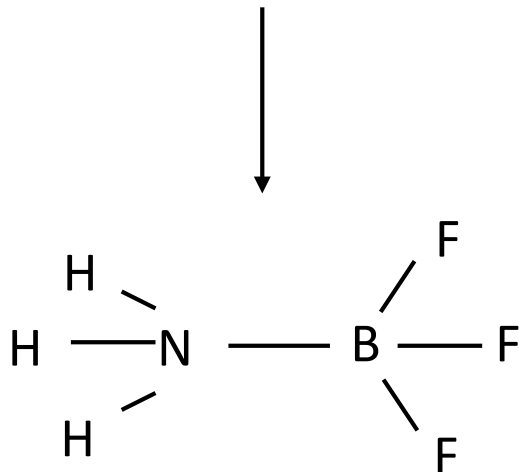


Definició més general



base

àcid

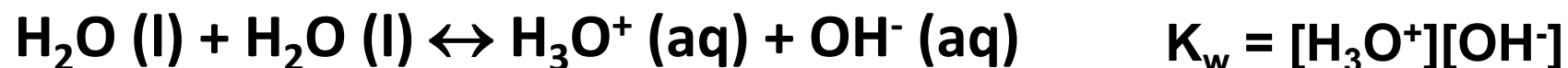


Gilbert Newton Lewis

(1875-1946)

2. L'AUTOIONITZACIÓ DE L'AIGUA. ESCALA DE pH

Equilibri d'autoionització de l'aigua



$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]$$

$$\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-]$$

Producte iònic de l'aigua
A 25°C, $K_w = 10^{-14}$

[Aplicant logaritmes i canviant el signe]

$$-\log 10^{-14} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] - \log [\text{OH}^-]$$

$$14 = \text{pH} + \text{pOH}$$

Aigua pura: $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-]$; $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-7} \text{ M} \rightarrow \text{pH} = 7$
 $[\text{OH}^-] = 10^{-7} \text{ M} \rightarrow \text{pOH} = 7$

**DISSOLUCIÓ
NEUTRA**

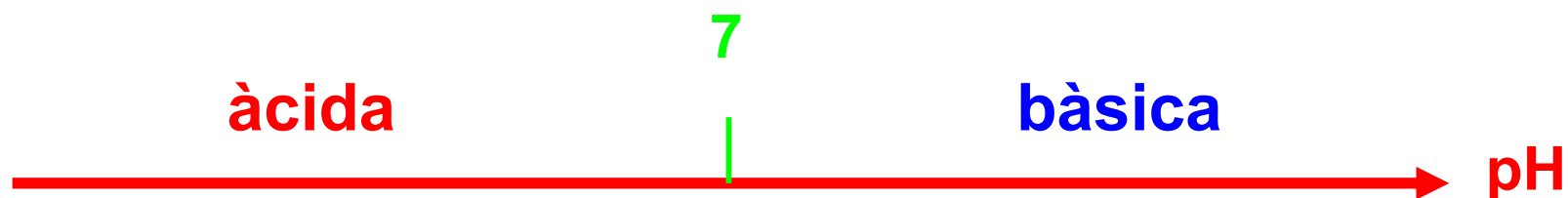
$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-]$
 $\text{pH} = 7$

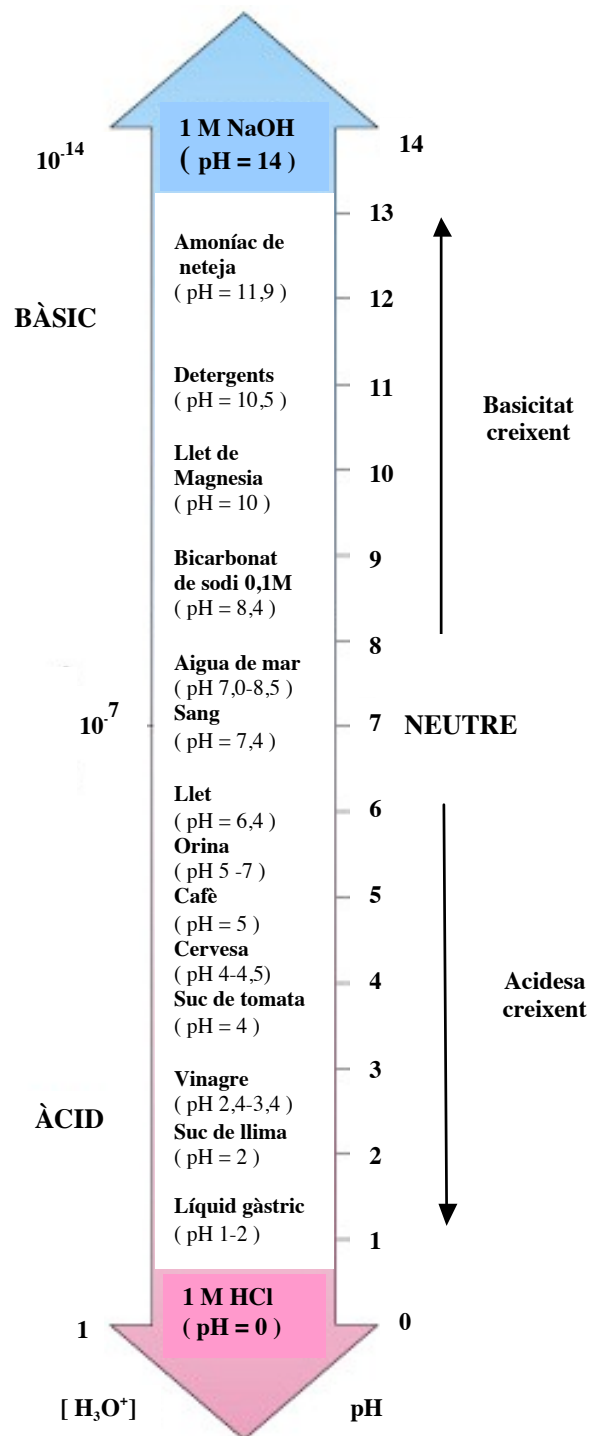
**DISSOLUCIÓ
ÀCIDA**

$[\text{H}_3\text{O}^+] > [\text{OH}^-]$
 $\text{pH} < 7$

**DISSOLUCIÓ
BÀSICA**

$[\text{H}_3\text{O}^+] < [\text{OH}^-]$
 $\text{pH} > 7$

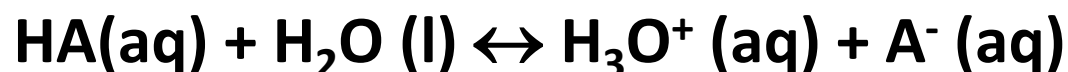




3. FORÇA DELS ÀCIDS I BASES. CONSTANTS DE IONITZACIÓ

Força d'un àcid o base: Major o menor tendència a transferir o acceptar un protó.

Mesura quantitativa: Constant d'equilibri de la seua reacció amb aigua.



$$K_a = \frac{[\text{A}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HA}]}$$

Constant d'acidesa
(de dissociació, de ionització)

Major força d'un àcid: major serà K_a (menor $\text{p}K_a$)

Cas extrem: àcid fort (p.ex. HCl , HNO_3 , HClO_4 , ...)

 es troba totalment dissociat

($K_a \gg 1$, $K_a \rightarrow \infty$)

Anàlogament amb les bases:



$$K_b = \frac{[BH^+][OH^-]}{[B]}$$

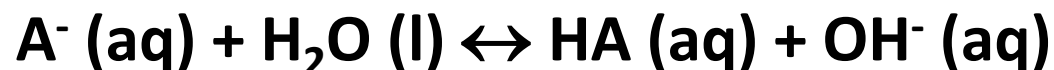
Constant de basicitat

Major força d'una base: major serà K_b (menor pK_b)

Cas extrem: base forta (p.ex. NaOH, KOH, ...)

 es troba totalment dissociada ($K_b \gg 1$, $K_b \rightarrow \infty$)

En el cas d'un parell àcid-base conjugat, K_a i K_b estan relacionades



$$K_b = \frac{[HA][OH^-]}{[A^-]} \cdot \frac{[H_3O^+]}{[H_3O^+]} = \frac{K_w}{K_a}$$

$$K_w = K_a K_b$$

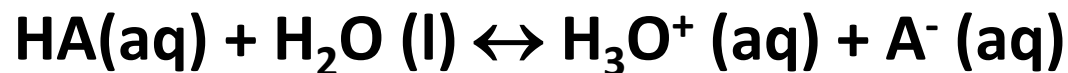
4. TRACTAMENT EXACTE DELS EQUILIBRIS DE IONITZACIÓ

Com podem calcular les concentracions de totes les espècies presents en una dissolució en la qual s'estableixen diversos equilibris de ionització?

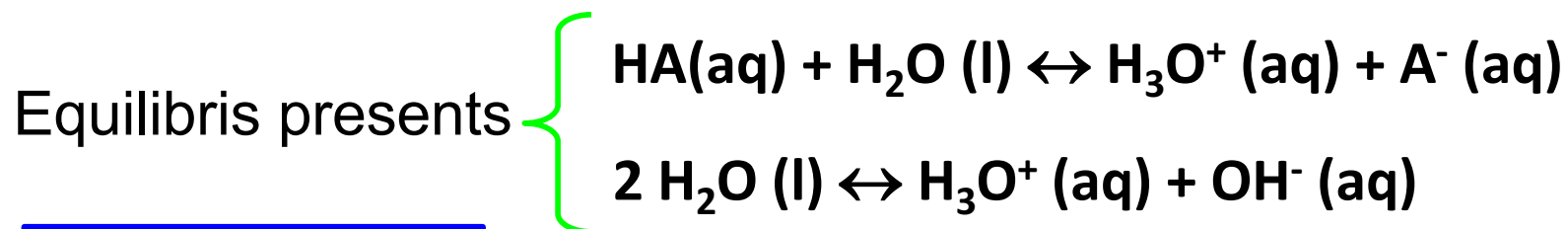
MÈTODE GENERAL

1. Expressions de les constants d'equilibri
2. Balanç de massa
3. Balanç de càrregues (condició d'electroneutralitat)
4. Resolució del sistema d'equacions

Ex: equilibri de ionització d'un àcid dèbil HA en aigua



1. Expressions de les constants d'equilibri



$$K_a = \frac{[\text{A}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HA}]}$$

$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]$$


2. Balanç de massa: $[\text{HA}]_0 = [\text{HA}] + [\text{A}^-]$

3. Balanç de càrregues (condició d'electroneutralitat)

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{A}^-] + [\text{OH}^-]$$

4. Resoldre el sistema: 4 equacions amb 4 incògnites

5. HIDRÒLISI

Comportament àcid–base de les **sals** 

- Neutres
- Àcides
- Bàsiques

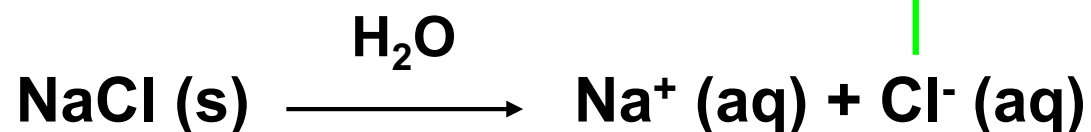
Com determinar-lo de forma qualitativa?

1. Dissociar la sal en els seus ions
2. Identificar la seua procedència
3. Determinar quins poden hidrolitzar-se
4. Plantejar i analitzar l'equilibri d'hidròlisi

Sal neutra (procedent d'àcid fort i base forta)

[p.ex: NaCl, KCl, NaNO₃]

Procedeix d'un àcid fort (HCl).
No s'hidrolitza

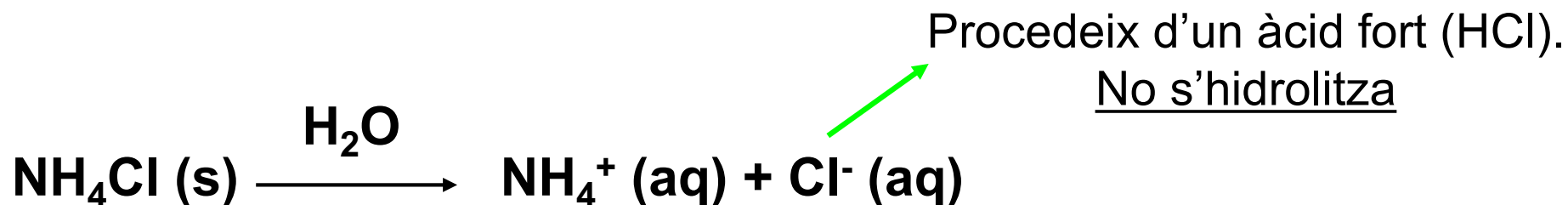


Procedeix d'una base forta (NaOH).
No s'hidrolitza

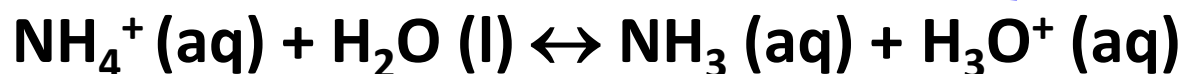
Dissolució neutra

Sal àcida (procedent d'àcid fort i base dèbil)

[p.ex: NH_4Cl]



Procedeix d'una base dèbil (NH_3). S'hidrolitza



Dissolució àcida

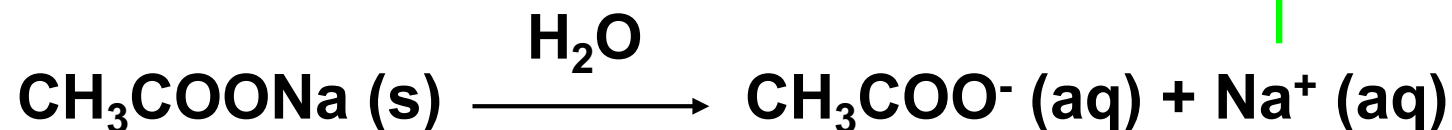
$$K_h = \frac{[\text{NH}_3][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{NH}_4^+]} = K_a(\text{NH}_4^+) = \frac{K_w}{K_b(\text{NH}_3)}$$

Sal bàsica (procedent d'àcid dèbil i base forta)

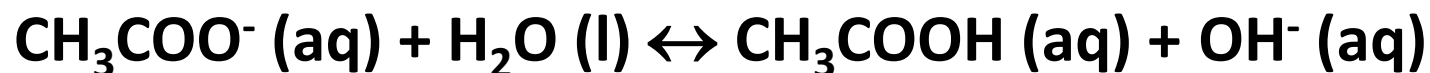
[p.ex: CH₃COONa]

Procedeix d'una base forta (NaOH).

No s'hidrolitza



Procedeix d'un àcid dèbil (CH₃COOH). S'hidrolitza



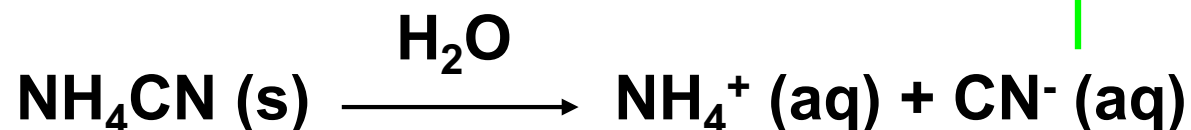
Dissolució bàsica

$$K_h = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} = K_b(\text{CH}_3\text{COO}^-) = \frac{K_w}{K_a(\text{CH}_3\text{COOH})}$$

Sals procedents d'àcid dèbil i base dèbil

[p.ex: NH_4CN]

Procedeix d'un àcid dèbil (HCN). S'hidrolitza



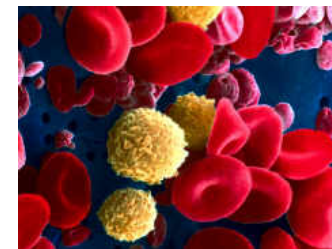
Procedeix d'una base dèbil (NH_3). S'hidrolitza

Si K_h (catió) > K_h (anió) → dissolució àcida
Si K_h (catió) < K_h (anió) → dissolució bàsica
Si K_h (catió) = K_h (anió) → dissolució neutra

[En el cas de NH_4CN : dissolució bàsica]

5. DISSOLUCIONS AMORTIDORES

Per a molts processos, el **control del pH** resulta fonamental
(p.ex. reaccions bioquímiques)



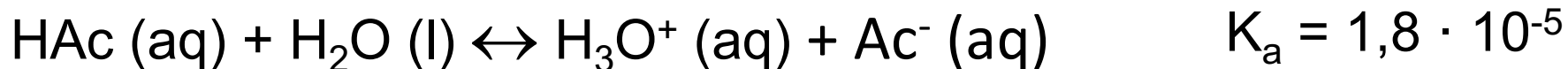
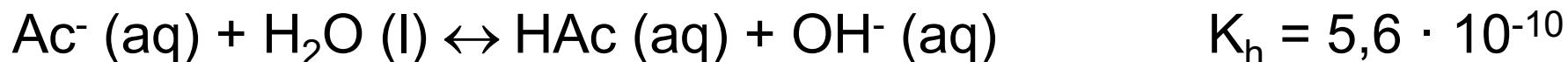
Dissolucions amortidores (o tampó):

Estan formades per una mescla d'un àcid dèbil i de la seua sal (base conjugada) en quantitats apreciables (o una **base dèbil** i el seu **àcid conjugat**).

Ex: $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COONa}$ (HAc/NaAc)

Mantenen un **pH aproximadament constant** quan s'agreguen **quantitats petites d'àcid fort o base forta o quan es dilueixen**.

Exemple: HAc/NaAc



$$K_a = \frac{[\text{Ac}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HAc}]} \rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \frac{[\text{HAc}]}{[\text{Ac}^-]}$$


**Tampó
àcid**

$$[\text{HAc}] \cong [\text{HAc}]_o \quad ; \quad [\text{Ac}^-] \cong [\text{Ac}^-]_o = [\text{NaAc}]_o$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \frac{[\text{HAc}]_o}{[\text{Ac}^-]_o}$$

Com actua una dissolució amortidora per mantenir el pH constant?



$$K_a = \frac{[\text{Ac}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HAc}]} ; [\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \frac{[\text{HAc}]}{[\text{Ac}^-]} ; \text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{Ac}^-]}{[\text{HAc}]}$$

Si a l'equilibri afegim, p.ex, un àcid, es desplaçarà a l'esquerra, disminuirà el quocient $[\text{Ac}^-]/[\text{HAc}]$ i el pH baixarà.

Però si la quantitat afegida és petita comparada amb les quantitats (apreciables) que hi ha d' Ac^- i HAc , el quocient canviarà molt poc i el pH pràcticament no es modificarà.

Ex: * si afegim **0,001 mols d'HCl** a un **1 L d'aigua**, el **pH** passa de **7** a **3**.

* si afegim **0,001 mols d'HCl** a un **1 L de dissolució** que conté **0,7 mols d'acètic** i **0,6 mols d'acetat sòdic**, el pH passa de **4,678** a **4,676**.

Com calcular el pH d'una dissolució tampó?

Amb el tractament exacte (apartat 4)

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{A}^-]_{\text{eq}}}{[\text{HA}]_{\text{eq}}}$$

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{base}]_{\text{eq}}}{[\text{àcid}]_{\text{eq}}}$$

Exacta

Com estimar aproximadament el pH d'una dissolució tampó?

Com que les concentracions inicials d'àcid i de la seua base conjugada són grans, es pot suposar que les quantitats que desapareixen i que apareixen mentre s'aconsegueix l'equilibri seran petites, comparades amb les inicials.

Per tant, en la fórmula anterior les concentracions en l'equilibri es poden aproximar per les concentracions inicials.

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{base}]_o}{[\text{àcid}]_o}$$

Equació de
Henderson-Hasselbalch

Aproximada



Lawrence Joseph Henderson
(1878-1942)



Karl Albert Hasselbalch
(1874-1962)

Característiques importants d'una dissolució amortidora:

- * El seu pH \rightarrow depèn de K_a i de les concentracions
- * La seua capacitat amortidora
- * L'interval de pH en el qual pot actuar com a tampó

* **Capacitat amortidora:** Quantitat d'àcid o base que es pot afegir a un tampó abans que el pH comence a canviar apreciablement.

De què depèn?

- **Del nombre de mols d'àcid i base del tampó (han de ser alts per tal que la capacitat també ho siga)**

(La quantitat d'àcid o base afegides almenys 10 vegades menor)

- **Del quocient $[\text{base}]/[\text{àcid}]$.** (Per tal que la capacitat siga alta, ha de ser pròxim a 1. Si és $< 0,1$ ó > 10 , no serà molt eficient.

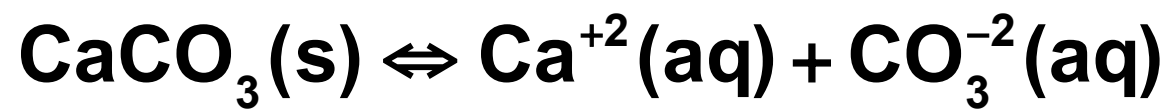
Major eficiència: quan $\text{pH} = \text{p}K_a$

- * **L'interval de pH tampó:**

$$\text{pH} = \text{p}K_a \pm 1$$



Efecte de la pluja àcida sobre una escultura de marbre

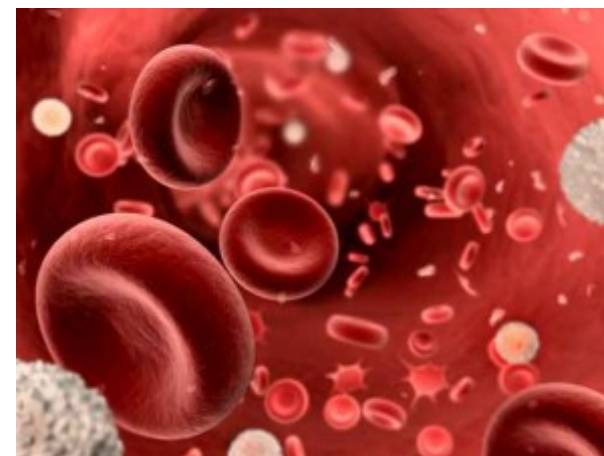
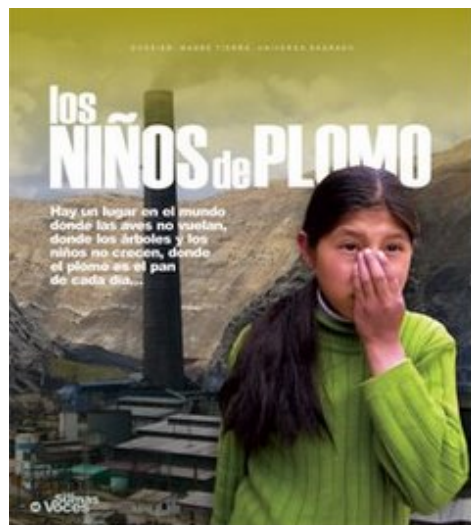


QUÍMICA GENERAL II

(Grau de Química)

Tema 7

Equilibris de formació de complexos

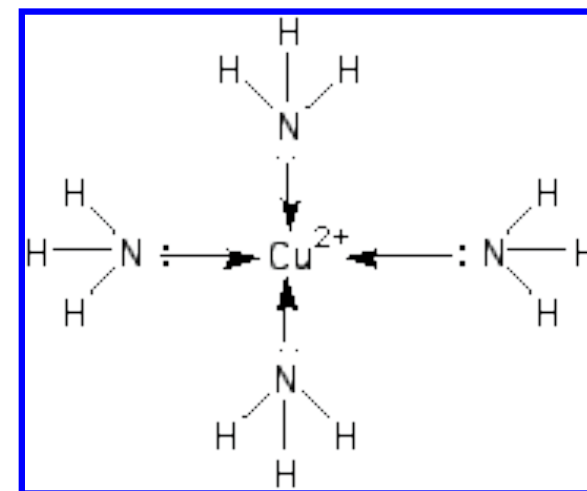
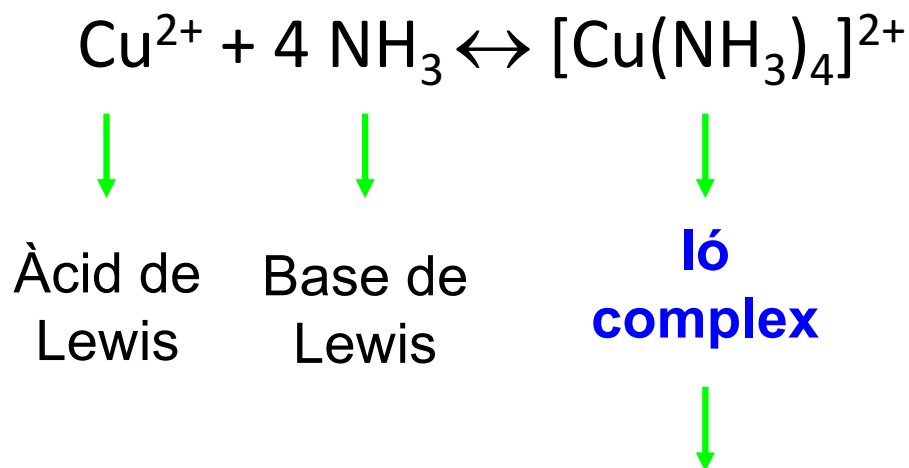


CONTINGUT

1. Definicions
2. Nomenclatura i formulació
3. Constants d'equilibri
4. Càlcul de concentracions en l'equilibri
5. Relació entre els equilibris de formació de complexos i àcid-base. Constants condicionals
6. Importància i aplicacions

1. DEFINICIONS

Propietat dels ions metàl·lics: actuar com a àcids de Lewis



Unió d'un ió metàl·lic central amb una o més bases de Lewis que l'envolten

Molècules o ions que envolten el metall → **Lligands**

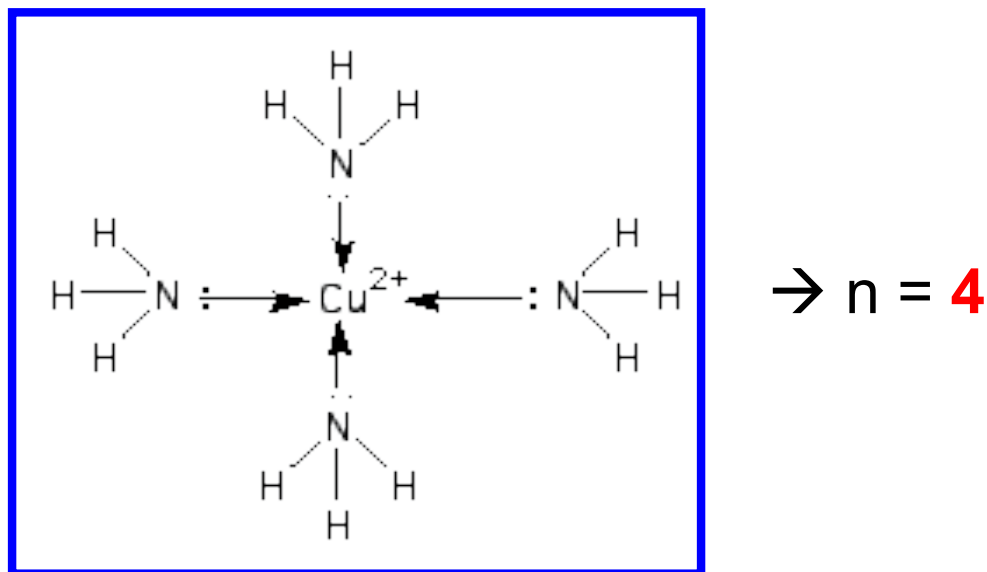
Complex: Qualsevol espècie formada per la unió (coordinació) d'una sèrie de lligands a un metall central. Ex: $[\text{CoCl}_3(\text{NH}_3)_3]$
Si el complex té càrrega neta: **ió complex**. Ex: $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$

En formar un **complex**, es diu que els **l·ligands** es **coordinen** amb el **metall**

Compostos de coordinació: Aquells que contenen **complexos**



Nombre de coordinació: Nombre d'àtoms units directament al metall central



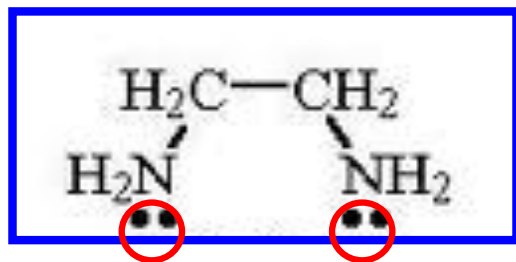
Més habituals: $n = 2, 4$, i 6

Lligands

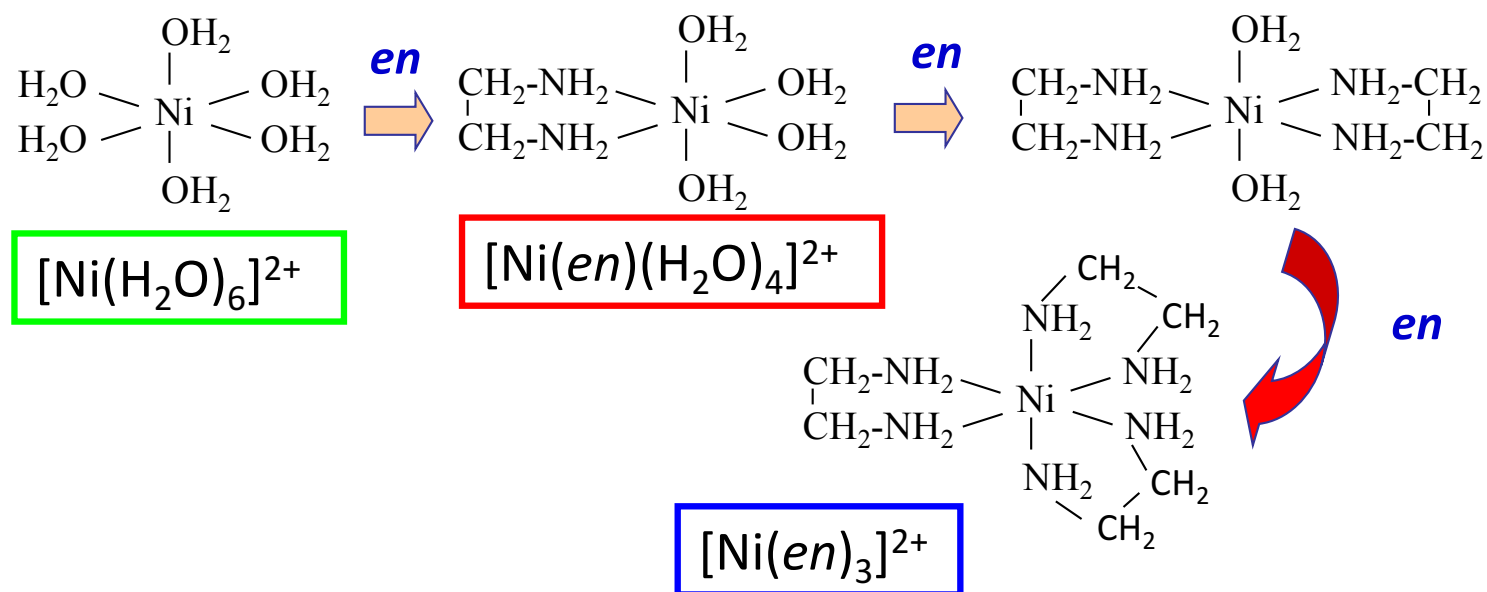
Lligand monodentat: Lligand que utilitza **un parell** d'electrons per formar un punt d'unió amb el metall central.

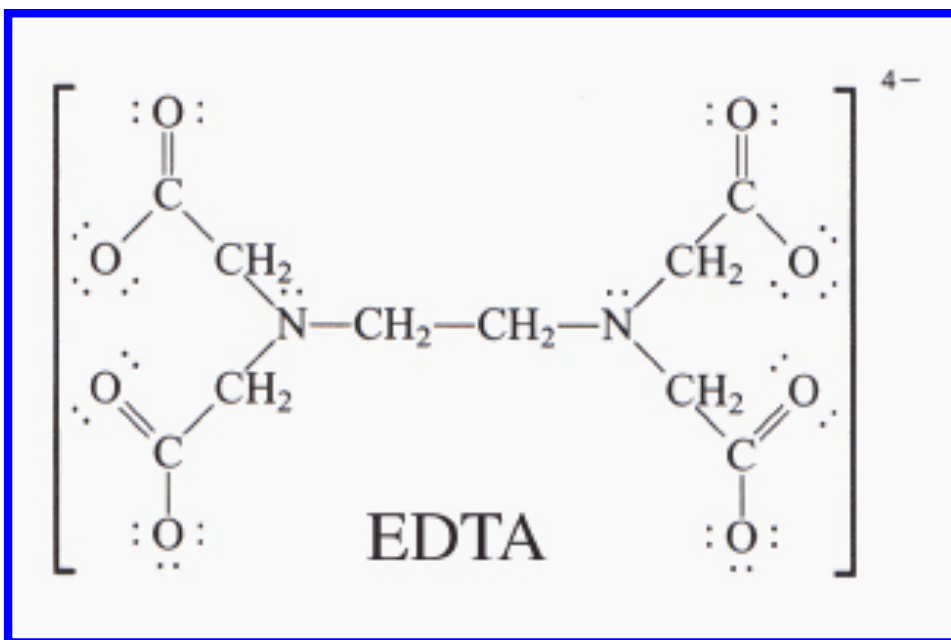
Fórmula	Nom com a lligand	Fórmula	Nom com a lligand
H ₂ O	Aquo	O ⁻²	Oxo
NH ₃	Ammin/Amino	OH ⁻	Hidroxoxo
CO	Carbonil	CN ⁻	Ciano
NO	Nitrosil	SO ₄ ²⁻	Sulfat
CH ₃ NH ₂	Metilamina	S ₂ O ₃ ²⁻	Tiosulfat
F ⁻	Fluoro	NO ₂ ⁻	Nitrit- <i>N</i> (<i>Nitro</i>)
Cl ⁻	Cloro	ONO ⁻	Nitrit- <i>O</i>

Lligand polidentat (o agent quelant): Lligand que pot cedir **més** d'un **únic parell** d'electrons des d'**àtoms diferents** del lligand, per la qual cosa ocupa dos o més llocs de coordinació.

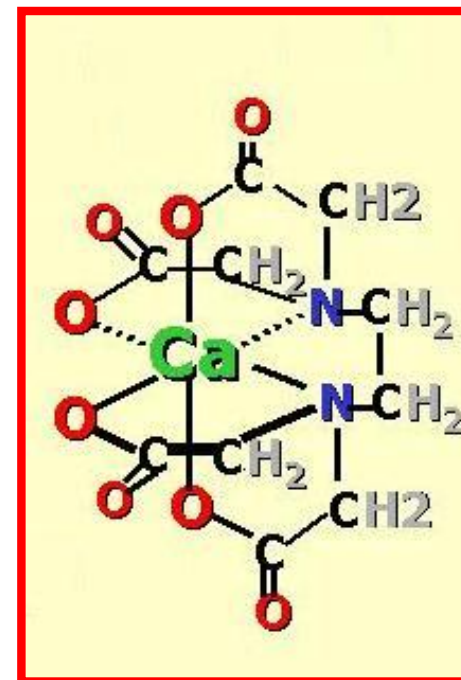


Etilendiamina (*en*) (lligand bidentat)





Etilendiaminotetraacetat (EDTA^{4-})
(l·ligand hexadentat)



$[\text{Ca}(\text{EDTA})]^{2-}$



Quan un l·ligand polidentat s'enllaça a un ió metàl·lic
forma un anell i el complex que es forma es denomina **quelat**

2. NOMENCLATURA I FORMULACIÓ

Regles:

1. En les **fórmules** dels compostos de coordinació, van **primer** els **cations** i **després** els **anions**. En canvi, s'anomena **primer** l'anió



2. Com a **l·ligands**, els **anions** s'anomenen amb la **terminació -o**. (La -ur es canvia per -o. Les -it -at no canvien). En canvi, les **molècules neutres** no modifiquen el seu nom (excepte aquo, ammin, carbonil i nitrosil)

3. El **nombre** de **l·ligands** d'un tipus s'indica amb un **prefix** (di, tri, tetra...). Si el nom del **l·ligand** conté un **prefix numèric** (p.ex. etilendiamina), es posa entre parèntesi precedit per **bis**, **tris**, **tetrakis**...

4. Per **anomenar** un **complex**, s'anomenen **primer** els **l·ligands** per **ordre alfabètic** (del seu nom), seguits pel nom del **metall central** i el seu **estat d'oxidació** indicat amb nombres romans (entre parèntesi). Si el **complex** és un **anió**, el **metall** porta la **terminació -at**. (Els prefixos no es tenen en compte en establir l'ordre alfabètic).

[CoCl₂(en)₂]⁺ : ió diclorobis(etilendiamina)cobalt(III)

[Cr(OH)₄]⁻ : ió tetrahidroxocromat(III)

5. La **fórmula** d'un **complex** s'**escriu entre claudàtors**, indicant primer el **metall central**, seguit dels **anions** i després les **molècules neutres**. Si n'hi ha **varis**, s'escriuen en **ordre alfabètic** dels símbols químics de les seues fórmules.

Ió tetraammincloronitrit-*N*-cobalt(III) : **[CoCl(NO₂)(NH₃)₄]⁺**

3. CONSTANTS D'EQUILIBRI

En equilibris de **complexos** és freqüent usar **constants de formació**



$$K_1 = \frac{[ML]}{[M][L]}$$

Si un **metall** i un **l·ligand** formen **complexos** amb diverses estequiometries definim constants successives de formació:



$$K_2 = \frac{[ML_2]}{[ML][L]}$$

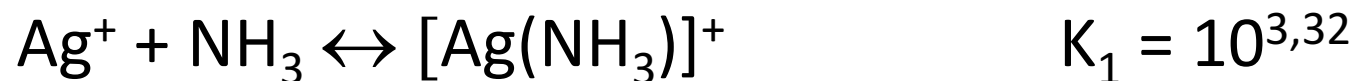


⋮

$$K_3 = \frac{[ML_3]}{[ML_2][L]}$$

En general: $K_1 > K_2 > K_3 \dots$

però hi ha casos on es produeix una **inversió de constants:**



$$K_1 < K_2$$

Conseqüència:

el complex 1:1 no predomina mai en la dissolució

Alternativament, podem definir constants de formació acumulades
o globals (β)



$$\beta_1 = \frac{[ML]}{[M][L]}$$



$$\beta_2 = \frac{[ML_2]}{[M][L]^2}$$



$$\beta_3 = \frac{[ML_3]}{[M][L]^3}$$

Que es poden obtenir a partir de las **constants successives**:

$$\beta_1 = K_1$$

$$\beta_2 = K_1 K_2$$

$$\beta_3 = K_1 K_2 K_3$$

4. CÀLCUL DE CONCENTRACIONS EN L'EQUILIBRI

Emprarem el **tractament exacte** (vist en el Tema 6):

- Expressions de les reaccions existents i de les constants d'equilibri
- Balanços de matèria (del metall i del lligand)
- Balanç de càrregues (si escau)
- Resolució del sistema d'equacions

5. RELACIÓ ENTRE ELS EQUILIBRIS DE FORMACIÓ DE COMPLEXOS I ÀCID-BASE. CONSTANTS CONDICIONALS

Fins ara hem considerat que els **equilibris de formació de complexos** són els **únics** presents. Però pot haver-n'hi d'altres.



Equilibris concurrents o simultanis: S'originen quan coexisteixen en una mateixa dissolució **dos o més equilibris**.

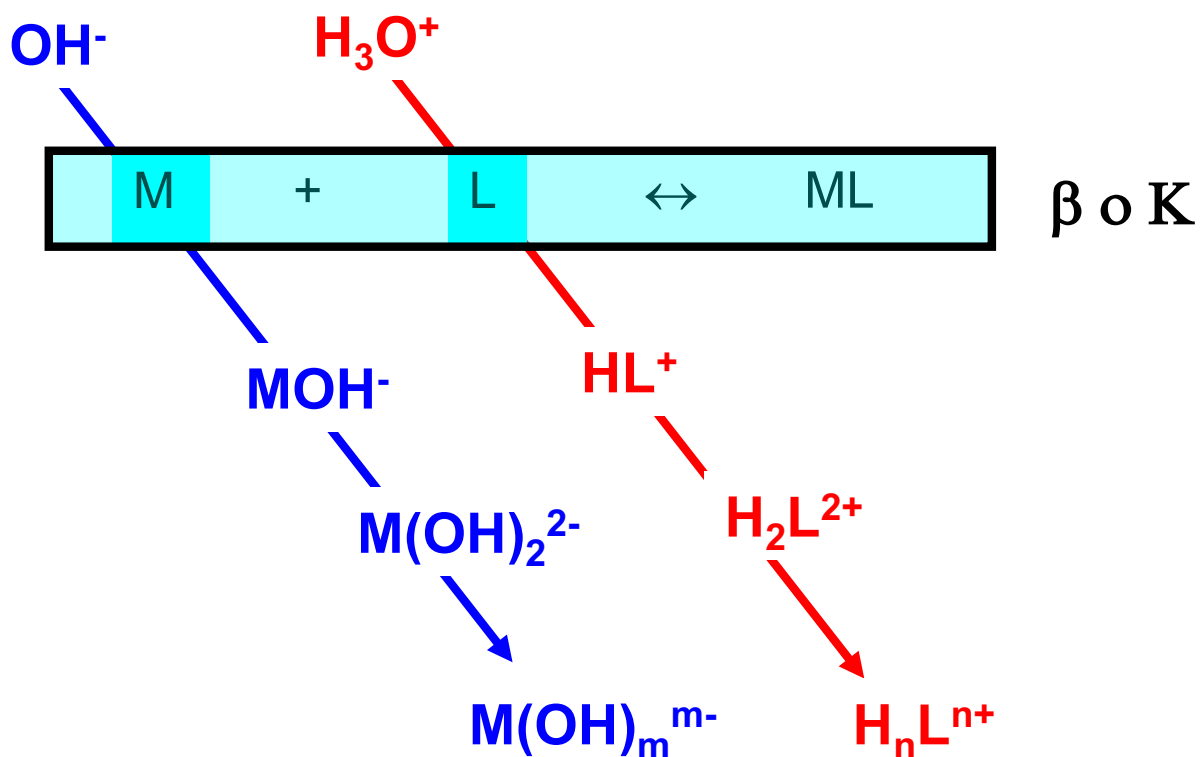
Importants: **paràsites** originades pels ions H_3O^+ i OH^-



Influència del **pH** sobre l'**equilibri de formació de complexos**

Influència del pH sobre l'equilibri de formació de complexos

Reacció principal

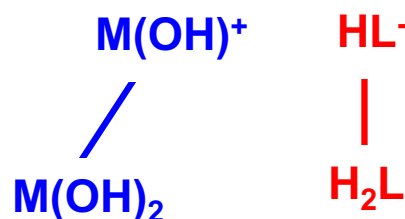


Ex: M^{2+} i L^{2-} amb les següents paràsites:

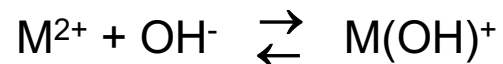
Reacció principal



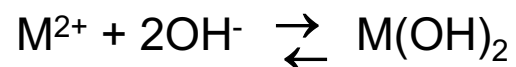
$$\beta_1 = \frac{[ML]}{[M^{2+}][L^{2-}]}$$



- Reaccions paràsites del metall:



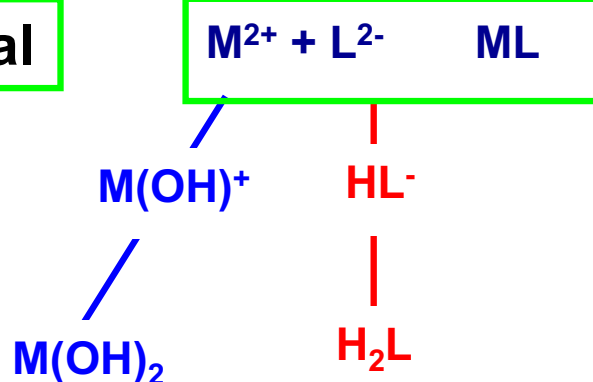
$$\beta_1^{OH} = \frac{[M(OH)^+]}{[M^{2+}][OH^-]}$$



$$\beta_2^{OH} = \frac{[M(OH)_2]}{[M^{2+}][OH^-]^2}$$

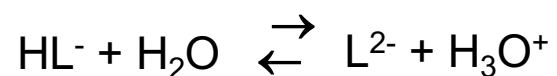
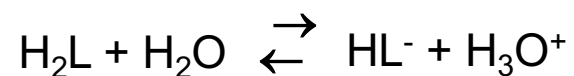
Ex: M^{2+} i L^{2-} amb les següents paràsites:

Reacció principal



$$\beta_1 = \frac{[ML]}{[M^{2+}][L^{2-}]}$$

- Reaccions paràsites del lligand:



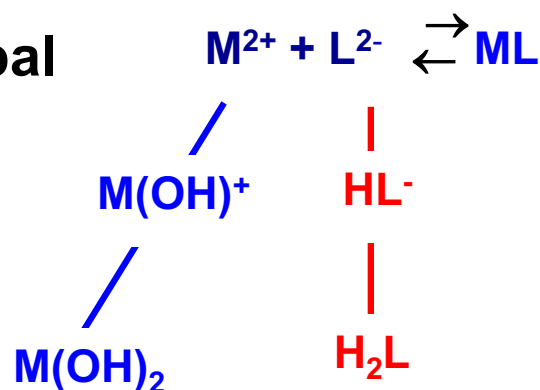
$$K_{a1} = \frac{[HL^-][H_3O^+]}{[H_2L]}$$

$$K_{a2} = \frac{[L^{2-}][H_3O^+]}{[HL^-]}$$

Com evidenciar de manera senzilla la **importància** que les **reaccions paràsites** tenen sobre l'equilibri principal?

- Coeficients de reacció paràsita
- Constants d'equilibri condicionals

Reacció principal



$$\beta_1 = \frac{[\text{ML}]}{[\text{M}^{2+}][\text{L}^{2-}]}$$

$$[\text{M}^{2+}]' = [\text{M}^{2+}] + [\text{M(OH)}^+] + [\text{M(OH)}_2]$$

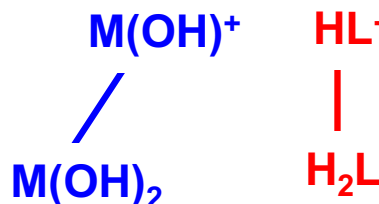
$$[\text{L}^{2-}]' = [\text{L}^{2-}] + [\text{HL}^-] + [\text{H}_2\text{L}]$$

Concentracions
condicionals

Reacció principal



$$\beta_1 = \frac{[ML]}{[M^{2+}][L^{2-}]}$$



$$[M^{2+}]' = [M^{2+}] + [M(OH)^+] + [M(OH)_2]$$

$$[L^{2-}]' = [L^{2-}] + [HL^-] + [H_2L]$$

Concentracions
condicionals

$[M^{2+}]'$ és igual a la suma de concentracions de totes les espècies on es trobe M^{2+} llevat ML

$[L^{2-}]'$ és igual a la suma de concentracions de totes les espècies on es trobe L^{2-} llevat ML

Si no hi ha reaccions paràsites: $[M^{2+}]' = [M^{2+}]$ i $[L^{2-}]' = [L^{2-}]$

- Coeficient de reacció paràsita (α_M) del **metall**:

$$\alpha_M = \frac{[M^{2+}]'}{[M^{2+}]}$$

Si $\alpha_{M(OH)} = 1 \longrightarrow [M^{2+}]' = [M^{2+}] \longrightarrow$ No hi ha reacció paràsita

- Coeficient de reacció paràsita (α_L) del **lligand**:

$$\alpha_L = \frac{[L^{2-}]'}{[L^{2-}]}$$

Si $\alpha_{L(H)} = 1 \longrightarrow [L^{2-}]' = [L^{2-}] \longrightarrow$ No hi ha reacció paràsita

- Constant condicional o aparent (β' o K')

$$\beta' = \frac{[ML]}{[M^{2+}][L^{2-}]} = \frac{[ML]}{\alpha_{M(OH)}[M^{2+}]\alpha_{L(H)}[L^{2-}]} = \frac{1}{\alpha_{M(OH)}\alpha_{L(H)}} \frac{[ML]}{[M^{2+}][L^{2-}]}$$

$$\boxed{\beta' = \frac{\beta}{\alpha_{M(OH)}\alpha_{L(H)}}}$$

Si no hi ha reaccions paràsites ($\alpha_{M(OH)} = 1$ i $\alpha_{L(H)} = 1$) $\Rightarrow \beta' = \beta$

Si la importància de les paràsites creix, $\alpha \uparrow$ i $\beta' \ll \beta$

EX: Ni(II) amb EDTA:

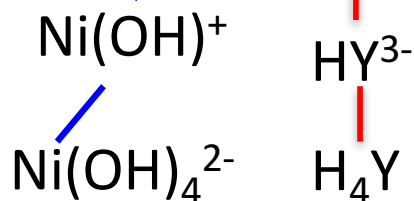


$$\beta = 10^{18,6}$$

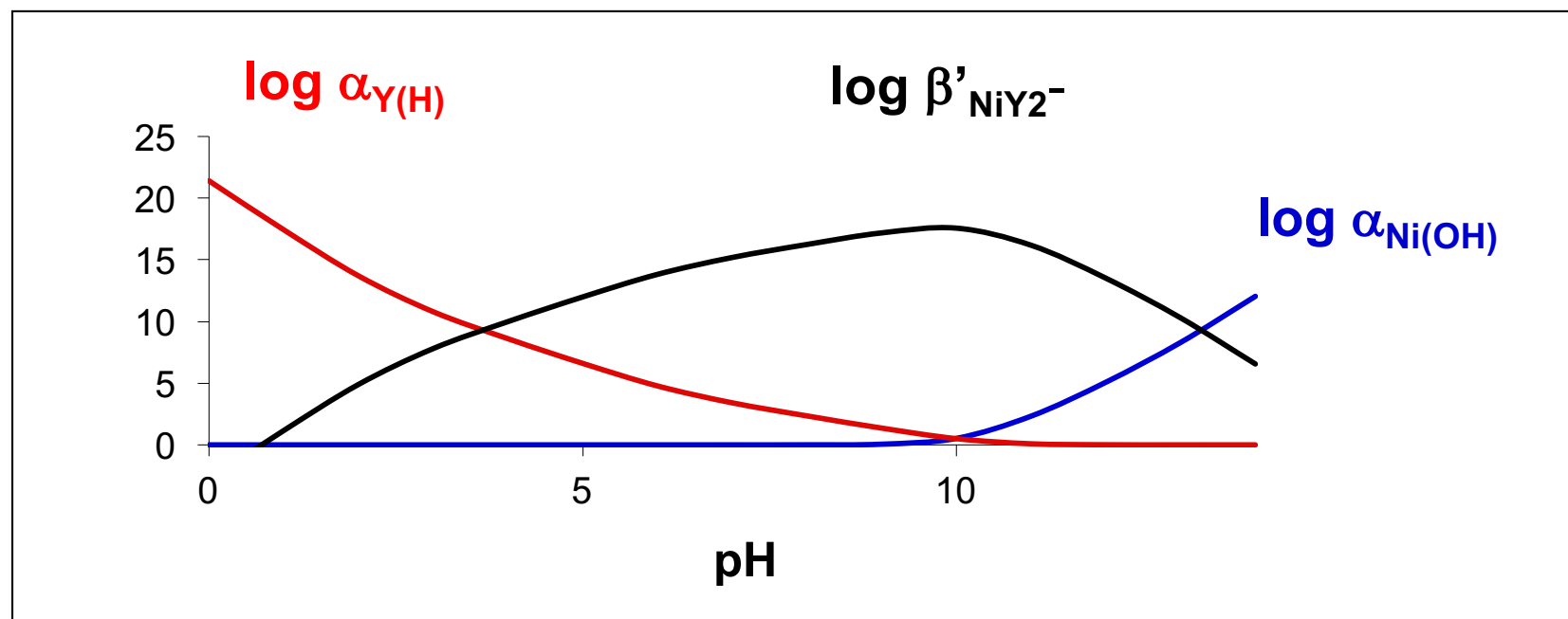
$$\text{pH} = 10 \rightarrow \beta = \beta'$$

$$\text{però a pH} = 5 \rightarrow \beta' = 10^{12}$$

$$\beta' = \frac{\beta}{\alpha_{\text{Ni(OH)}} \alpha_{\text{HY}}}$$



$$\log \beta' = \log \beta - \log \alpha_{\text{NiOH}} - \log \alpha_{\text{HY}}$$

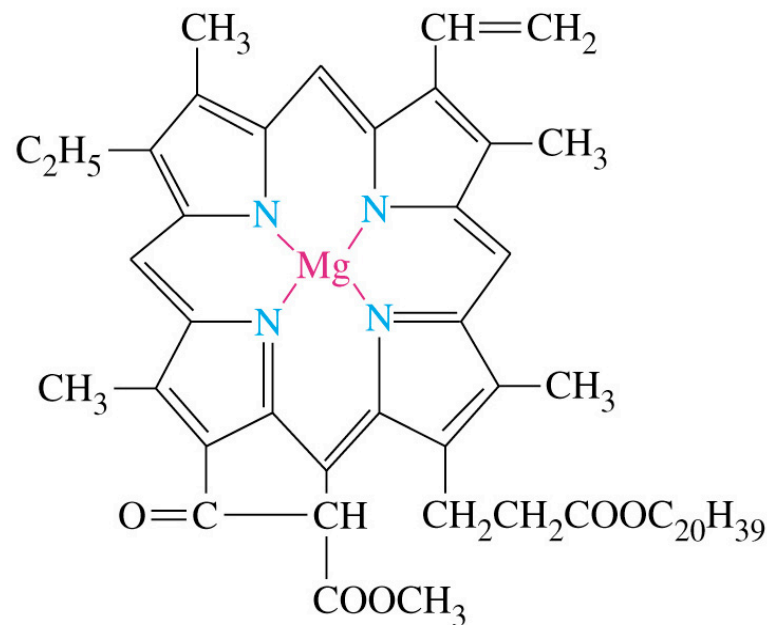


5. IMPORTÀNCIA I APLICACIONS

Importància en sistemes biològics

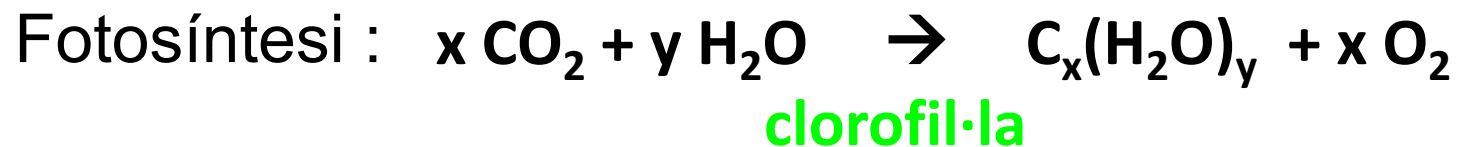


CLOROFIL·LA

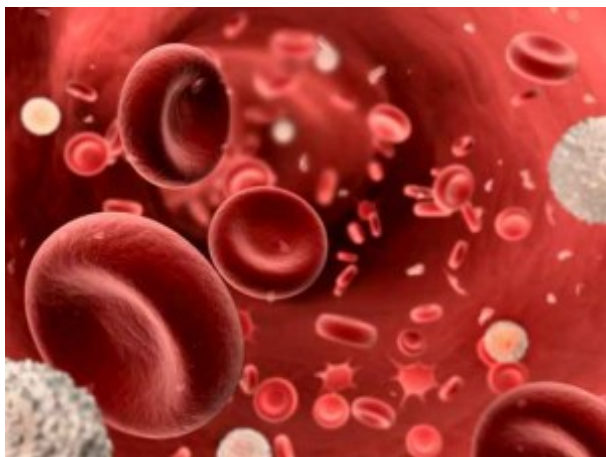


(complex porfirina - **Mg⁺²**)

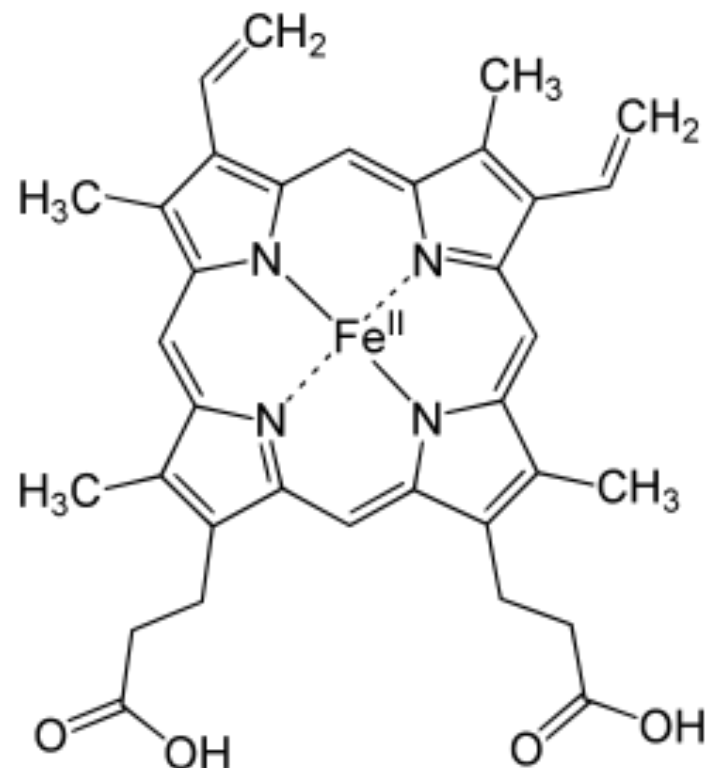
Llum solar



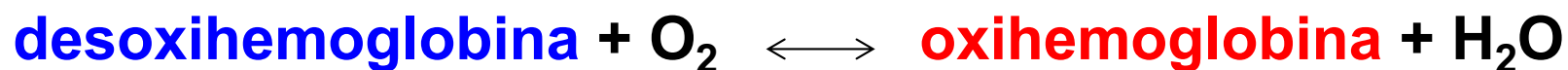
Importància en sistemes biològics



HEMOGLOBINA



Grup Hemo (complex porfirina - **Fe⁺²**)



Aplicacions en la vida quotidiana

L'EDTA forma complexos estables amb un gran nombre de cations



L'EDTA (en general Ca-EDTA): **additiu** en menjars preparats i begudes. La seua funció és eliminar traces de ions metàl·lics que poden deteriorar el producte.

Aplicacions en la vida quotidiana



L'EDTA (en general Na-EDTA): **additiu** en netejadors de bany. La seua funció és eliminar la formació de dipòsits insolubles de CaCO_3 y MgCO_3 (aigües dures), quelant els ions Ca^{2+} i Mg^{2+} que poden eliminar-se aclarint.

Aplicacions en medicina

L'**EDTA** s'utilitza en el tractament **d'enverinament per plom**



L'**EDTA** s'utilitza per eliminar **isòtops radioactius (ex: plutoni)**



QUÍMICA GENERAL II

(Grau de Química)

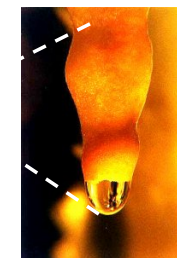
Tema 8

Equilibris de solubilitat

Equilibris de solubilitat o precipitació



Importància dels equilibris de solubilitat o precipitació

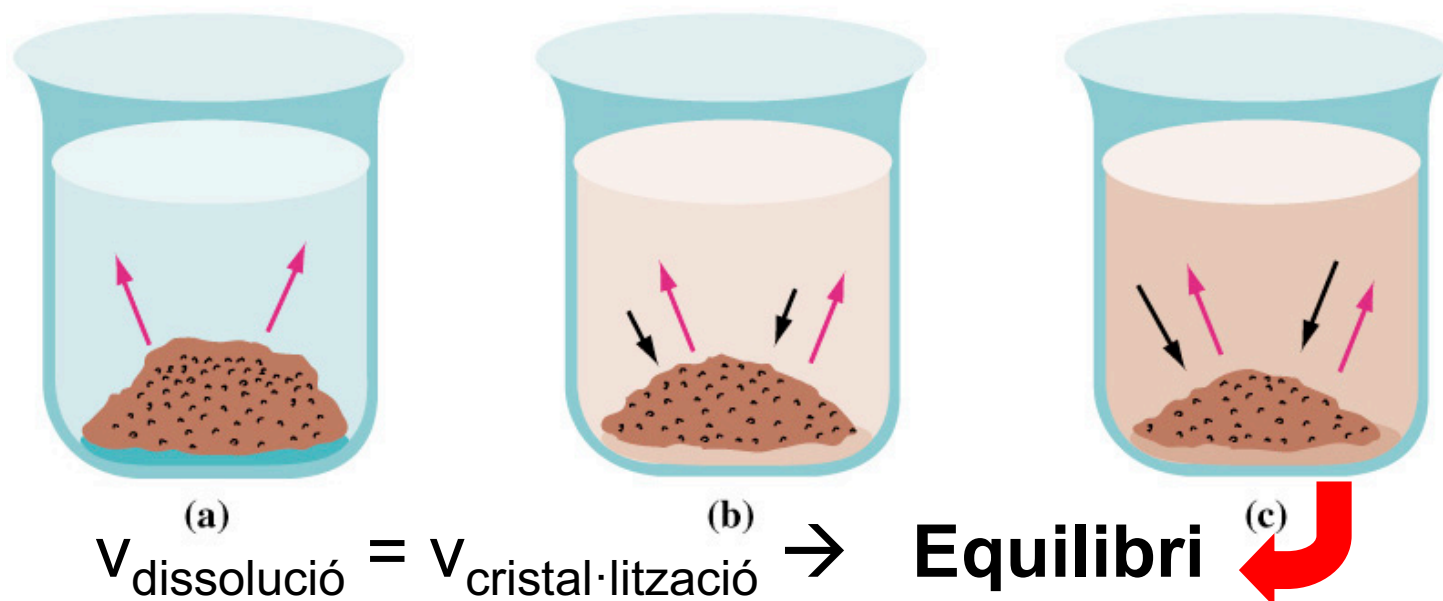


CONTINGUT

1. Conceptes bàsics
2. Producte de solubilitat
3. Criteris per a la precipitació
4. Factors que afecten la solubilitat

1. CONCEPTES BÀSICS

Equilibri entre una sal iònica i la seua dissolució saturada



Dissolució saturada: Aquella que conté la màxima quantitat de solut que pot dissoldre's en una determinada quantitat de dissolvent a una temperatura donada.

Solubilitat (S) d'un solut en un cert dissolvent: Quantitat de solut necessària per a formar una **dissolució saturada** en una quantitat determinada de dissolvent a una temperatura donada.



Màxima quantitat de solut que pot dissoldre's en una quantitat fixa de dissolvent a aquesta temperatura.

[Exs: NaCl en aigua a 0°C \Rightarrow $S = 35,7$ g per 100 mL aigua ; 6,11 M]

[AgCl en aigua a 25°C \Rightarrow $S = 1,3 \cdot 10^{-5}$ M]

Si es dissol menys quantitat



dissolució no saturada

S

grams solut / 100 mL dissolvent

grams solut / L dissolució

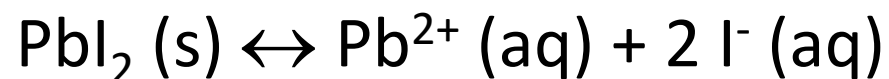
mols solut / L dissolució (molar)

Sòlids
iònics
cristal·lins

• Solubles ($S \geq 10^{-2}$ M)

• Lleugerament solubles (10^{-5} M $< S < 2 \cdot 10^{-2}$ M)

• Insolubles ($S \leq 10^{-5}$ M)



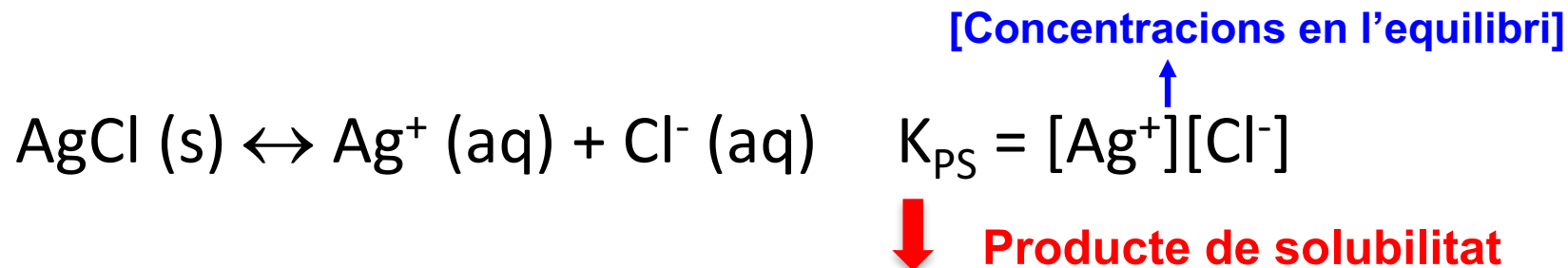
- Dinàmic
- Heterogeni
- Reacció directa: dissolució [\rightarrow Equilibris de solubilitat]
- Reacció inversa: precipitació [\leftarrow Equilibris de precipitació]

Reaccions de precipitació: Aquelles que donen com a resultat la formació d'un producte insoluble.

Precipitat: Sòlid insoluble que es forma per una reacció en dissolució.



2. PRODUCTE DE SOLUBILITAT



Relació entre la solubilitat i el producte de solubilitat:

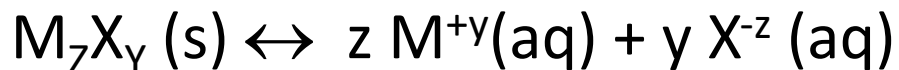


$$K_{\text{PS}} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = S^2$$

$[\]_o$	—	—
$[\]_{\text{eq}}$	S	S

$$S = (K_{\text{PS}})^{1/2}$$

$$\text{Si } K_{\text{PS}} \Rightarrow S$$



$$S = \left(\frac{K_{\text{PS}}}{z^z y^y} \right)^{\frac{1}{z+y}}$$

$$K_{\text{PS}} = [\text{M}^{+y}]^z [\text{X}^{-z}]^y = (z S)^z (y S)^y$$

3. CRITERIS PER A LA PRECIPITACIÓ

Mesclem dues dissolucions que contenen dos ions que poden formar una sal insoluble.

Com saber si es formarà precipitat?

$Q_{PS} < K_{PS} \Rightarrow$ No precipita: dissolució insaturada

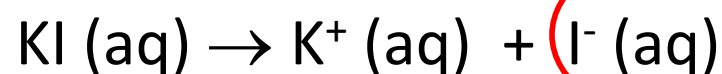
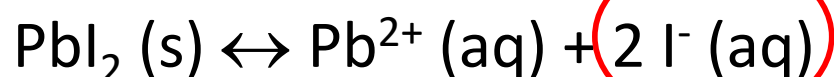
$Q_{PS} > K_{PS} \Rightarrow$ Precipita: dissolució sobresaturada

$Q_{PS} = K_{PS} \Rightarrow$ Equilibri: dissolució saturada

4. FACTORS QUE AFECTEN LA SOLUBILITAT

4.1 Efecte del ió comú

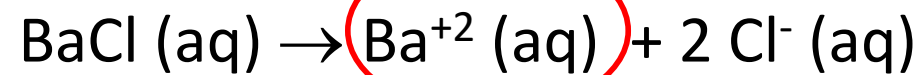
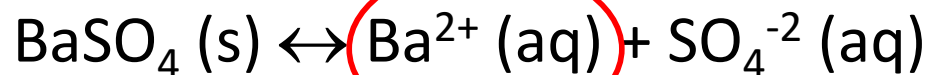
La **solubilitat** d'un compost iònic poc soluble **disminueix** en presència d'un segon solut que proporcione un **ió comú**.



$$S (\text{PbI}_2 \text{ en aigua}) = 1,2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

$$S (\text{PbI}_2 \text{ en una dissolució } 0,1 \text{ M de KI}) = 7,1 \cdot 10^{-7} \text{ M}$$

Íó comú



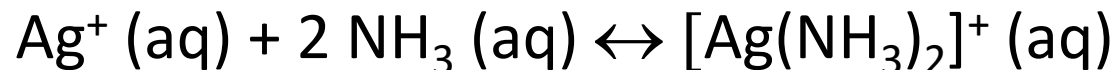
$$S (\text{BaSO}_4 \text{ en aigua}) = 3,87 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

$$S (\text{BaSO}_4 \text{ en una dissolució } 10^{-2} \text{ M de BaCl}_2) = 1,5 \cdot 10^{-7} \text{ M}$$

4.2 Formació de ions complexos

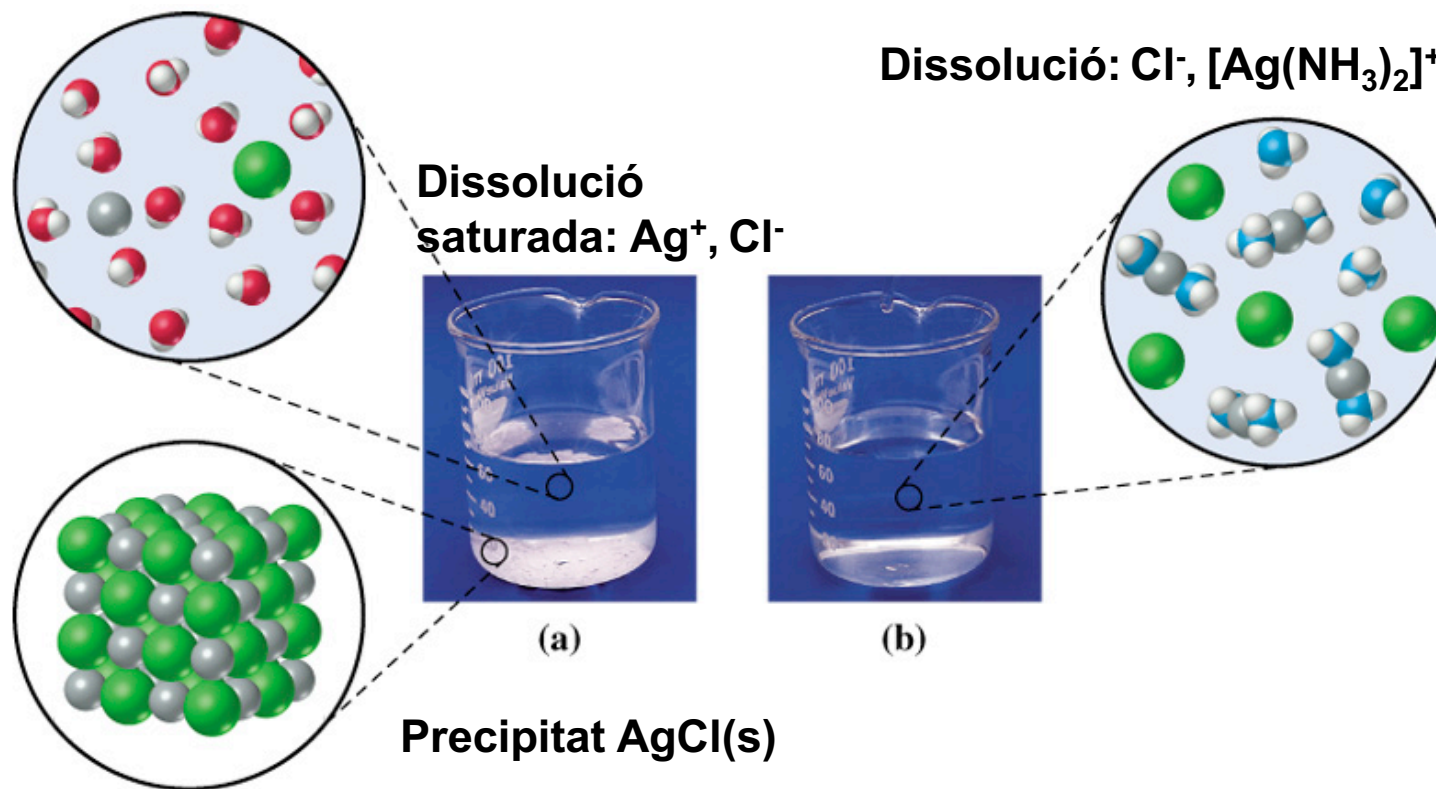


Principal

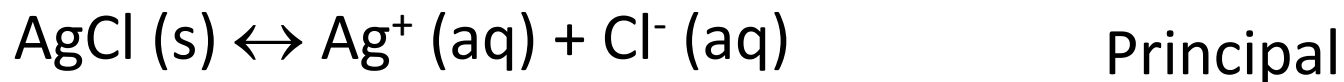


Paràsita

Ex: L'addició d' NH_3 té un efecte espectacular sobre la solubilitat del AgCl , la qual s'incrementa molt.

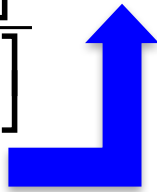


Per quantificar la influència de les reaccions paràsites sobre l'equilibri principal → **Producte de solubilitat condicional K_{PS}'** i **solubilitat condicional S'**



$$K_{PS}' = [\text{Ag}^+]'[\text{Cl}^-]' = \alpha_{\text{Ag}} \alpha_{\text{Cl}} [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = \alpha_{\text{Ag}} \alpha_{\text{Cl}} K_{PS}$$

$$\alpha_{\text{Ag}} = \frac{[\text{Ag}^+]' }{[\text{Ag}^+]}$$

$$\alpha_{\text{Cl}} = \frac{[\text{Cl}^-]' }{[\text{Cl}^-]}$$


Solubilitat condicional: S'

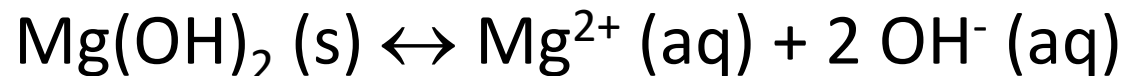
$$S' = \sqrt{K_{PS}'}$$

$$\uparrow \alpha \quad \uparrow K_{PS}'$$

$$\alpha > 1 \quad K_{PS}' > K_{PS}$$

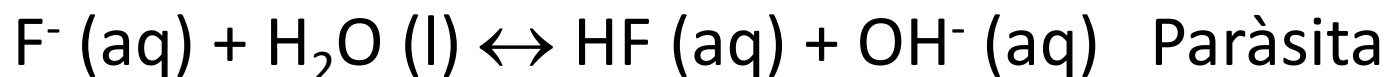
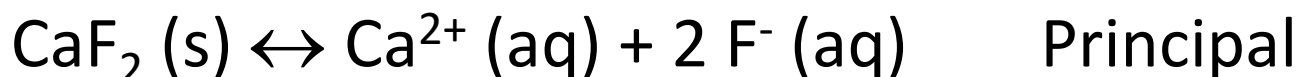
(fórmula que variarà si canvia l'estequiometria de la sal)

4.3 Efecte del pH



Si el pH es fa més àcid \Rightarrow menor $[\text{OH}^-] \Rightarrow$
 \Rightarrow l'equilibri es desplaça cap a la dreta \Rightarrow **major solubilitat**.

**Aquest efecte ocorre en totes les sals l'anió de les quals
presente caràcter bàsic.**

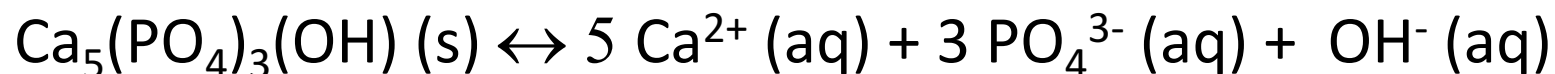
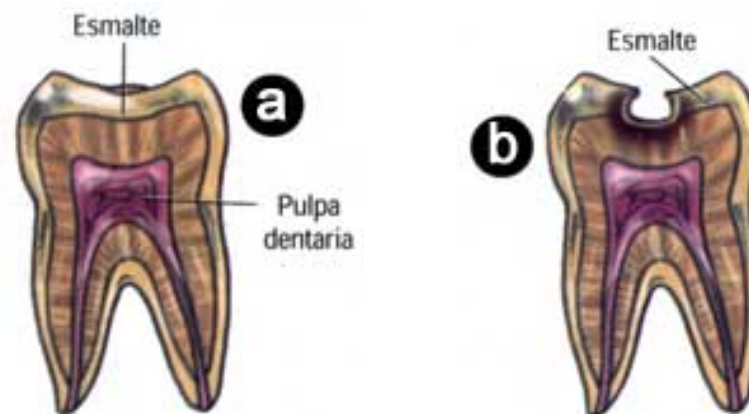


La **solubilitat** de les sals que contenen anions bàsics **augmenta**
a mesura que el pH disminueix.

Si \uparrow acidesa $\Rightarrow \uparrow S$

Altres efectes: Formació de càries

Esmalt dental: hidroxiapatita



Si s'afegeix F^- es forma fluoroapatita: $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}(\text{s})$ que resisteix millor l'atac dels àcids.

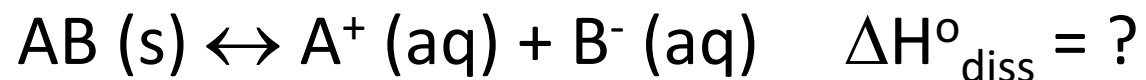
Altres fenòmens:

- * Pluja àcida: dissol CaCO_3 de monuments
- * CO_2 de la respiració: deterioració d'estalactites i estalagmites

4.4 Efecte de la temperatura

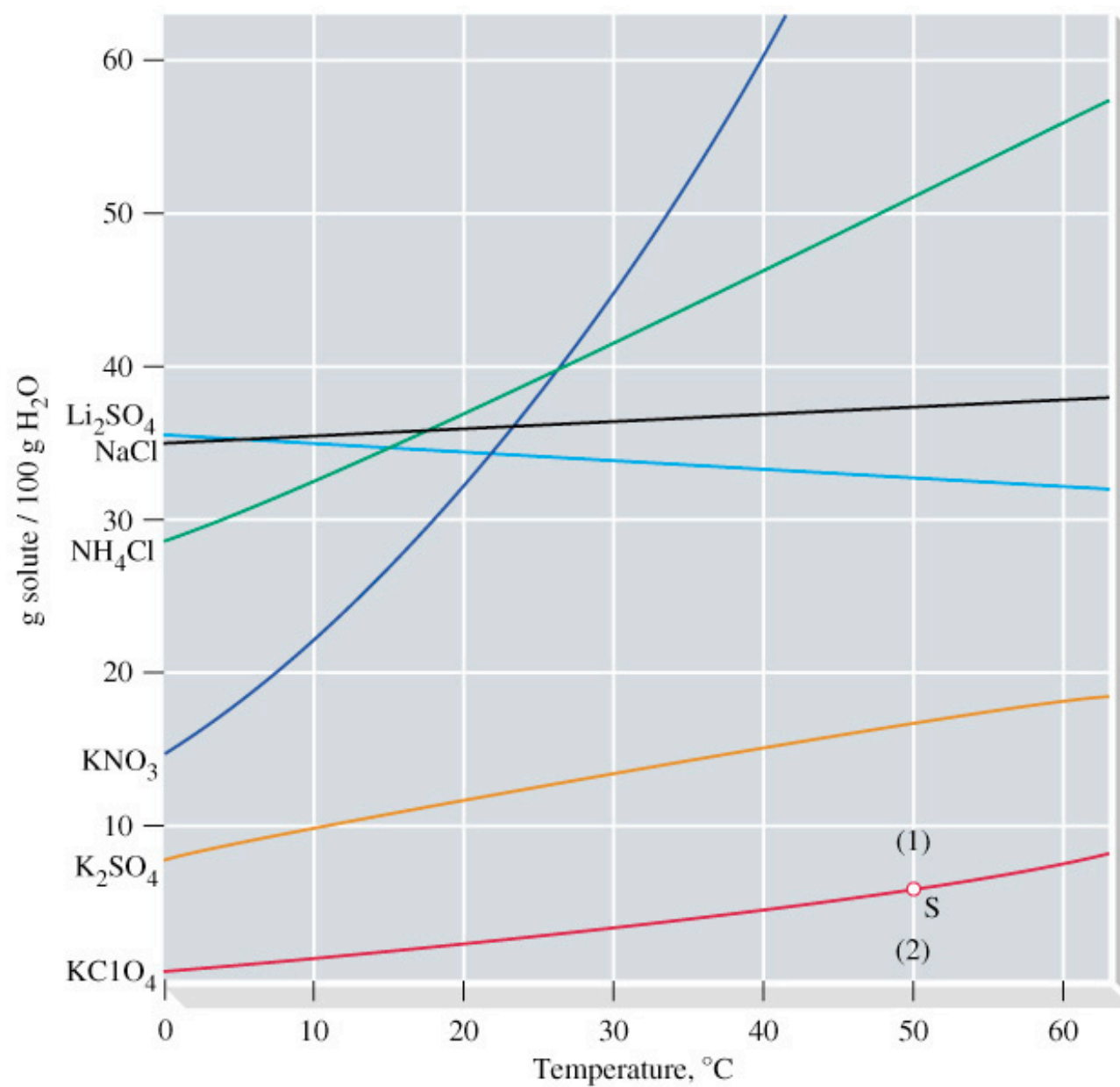
Afecta K_{ps} , ja que és una **constant d'equilibri**.

Com? \Rightarrow Equació de Van't Hoff [Tema 3]



- Si $\Delta H_{diss}^{\circ} > 0$ (endotèrmica) $\Rightarrow T \uparrow K_{ps} \uparrow S \uparrow$
- Si $\Delta H_{diss}^{\circ} < 0$ (exotèrmica) $\Rightarrow T \uparrow K_{ps} \downarrow S \downarrow$

Dependència de la solubilitat d'algunes sals amb la T



QUÍMICA GENERAL II

(Grau de Química)

Tema 9

Equilibris d'oxidació - reducció

ELECTROQUÍMICA

Part de la química que estudia la interconversió entre l'energia elèctrica i l'energia química.

Tracta de l'ús

De les reaccions químiques
per a produir electricitat
(pila galvànica)



De l'electricitat per a
produir reaccions químiques
(electròlisi)



CONTINGUT

1. Sistemes electroquímics. Reaccions redox
2. Termodinàmica dels sistemes electroquímics. Piles voltaiques
3. Força electromotriu de les piles. Potencials d'elèctrode
4. Dependència de la fem amb les concentracions.

Equació de Nernst

5. Tipus d'elèctrodes
- 6.- Piles comercials
- 7.- Fenòmens de corrosió
- 8.- Cel·les o piles electrolítiques

1. SISTEMES ELECTROQUÍMICS. REACCIONS REDOX

Sistemes electroquímics:

Tenen lloc reaccions de transferència d'electrons anomenades d'oxidació-reducció o reaccions redox



M s'oxida: perd e^{-} ; agent reductor

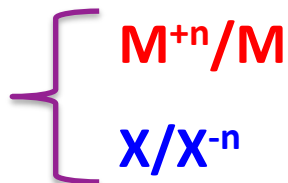


X es redueix: guanya e^{-} ; agent oxidant



REACCIÓ REDOX

Parells redox conjugats



Exemple: $\text{Zn(s)} + \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) \leftrightarrow \text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + \text{Cu(s)}$

$\text{Zn} \leftrightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$ Semireacció d'oxidació

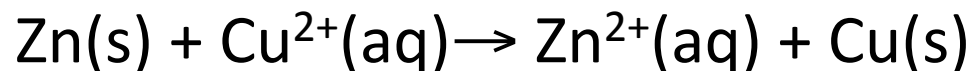
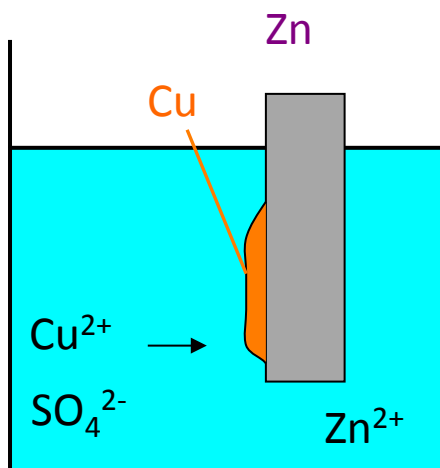
Zn perd electrons: s'oxida; és l'agent reductor

$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{Cu}$ Semireacció de reducció

Cu^{2+} guanya electrons: es redueix; és l'agent oxidant

Intervenien dos parells redox conjugats $\left\{ \begin{array}{l} \text{Zn}^{2+}/\text{Zn} \\ \text{Cu}^{2+}/\text{Cu} \end{array} \right.$

2. TERMODINÀMICA DE SISTEMES ELECTROQUÍMICS. PILES VOLTAIQUES



Reacció espontània : $\Delta G < 0$

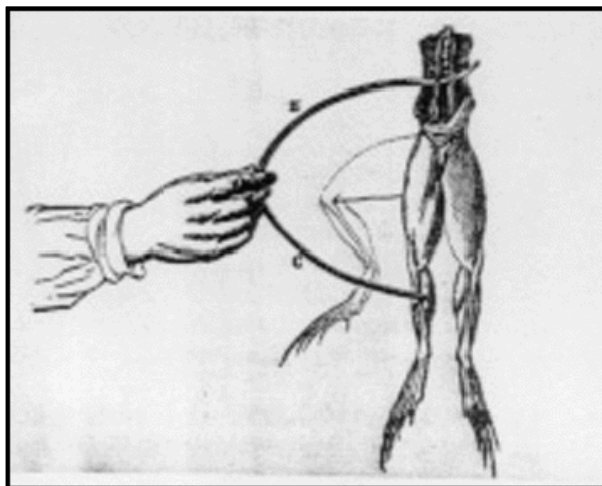
Reacció per **contacte directe**.

Així **NO** és un dispositiu útil per generar corrent elèctric.

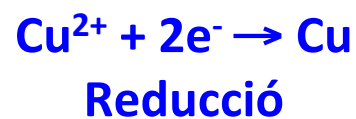
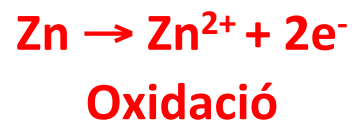
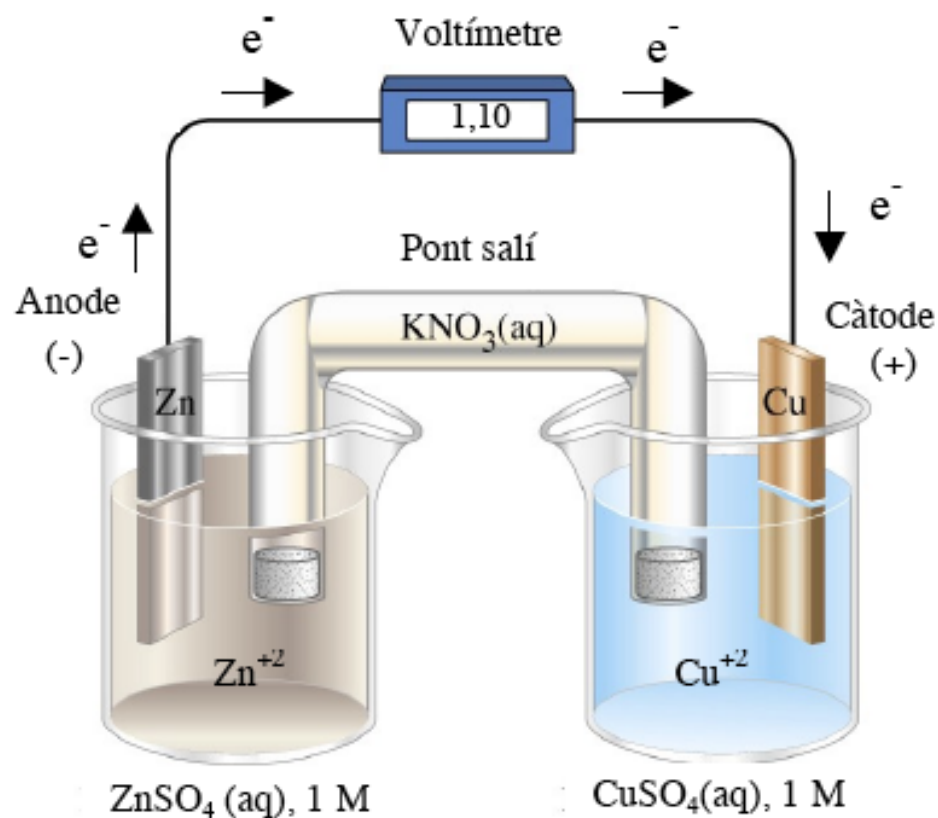
Pila electroquímica: Dispositiu en el qual es produeix un corrent elèctric (flux d'e⁻ a través d'un circuit) gràcies a una reacció redox espontània (**pila galvànica o voltaica**) o en el qual s'utilitza corrent elèctric per dur a terme una reacció química redox no espontània (**cel·la electrolítica**).



Luigi Galvani
(1737-1798)



Alessandro Giuseppe Antonio Anastasio Volta
(1745-1827)



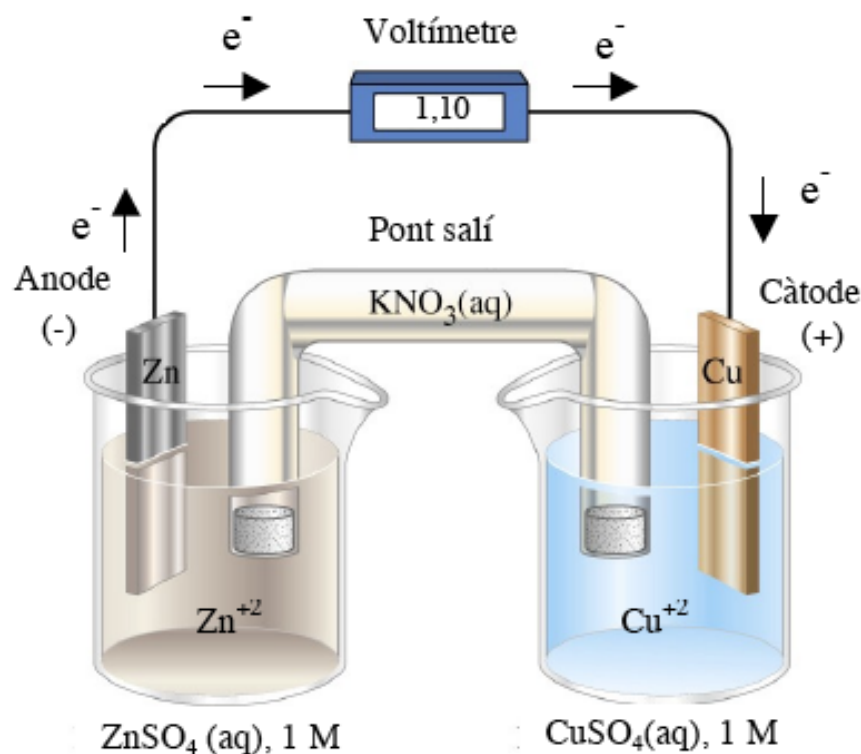
Pila de Daniell



John Frederic Daniell
(1790-1845)

3. FORÇA ELECTROMOTRIU DE LES PILES. POTENCIALS D'ELÈCTRODE

El corrent elèctric flueix a causa d'una diferència de potencial entre els dos elèctrodes anomenada **força electromotriu** (fem, ε).



Unitats: volts (V)

Força impulsora

$$\varepsilon \longleftrightarrow \Delta G$$

$$\Delta G = W_{\text{elec}} = -q \cdot \varepsilon$$

$$q = n F ; \quad F = 96485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta G = -n F \varepsilon$$

$$\Delta G = - n F \varepsilon$$

- Reacció espontània: $\Delta G < 0 \Rightarrow \varepsilon > 0$
- Reacció no espontània: $\Delta G > 0 \Rightarrow \varepsilon < 0$
(la reacció espontània serà la inversa)
- Equilibri: $\Delta G = 0 \Rightarrow \varepsilon = 0$
(no es produeix energia elèctrica;
la pila s'ha esgotat)

En condicions estàndard: $\Delta G^{\circ} = - n F \varepsilon^{\circ}$
(concentracions dels ions = 1 M)

ε° és una propietat intensiva



Michael Faraday
(1791-1867)

Com s'han obtingut els valors de ε^0 tabulats? (potencials d'elèctrode)

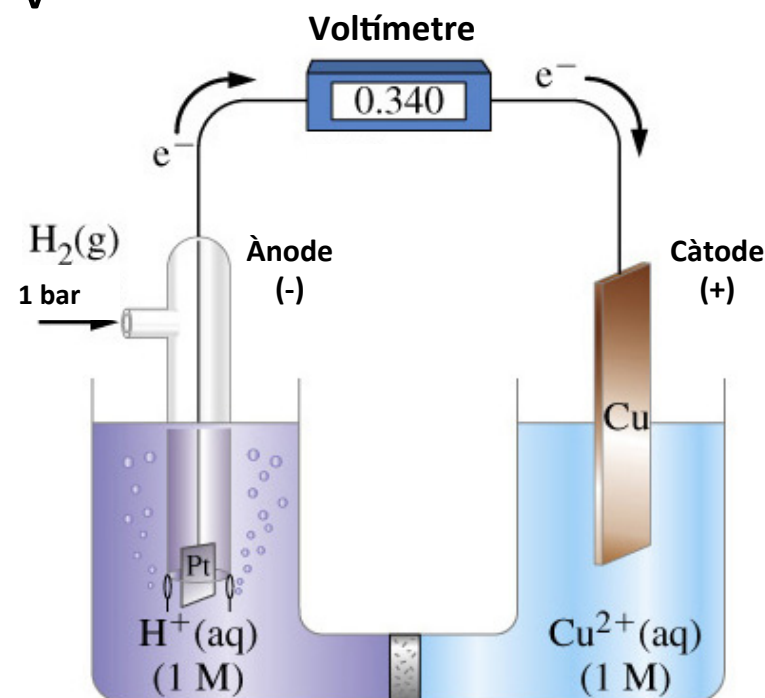
- S'elegeix un elèctrode de referència al qual per conveni donem el valor de potencial zero: **Elèctrode estàndard d'hidrogen**.



- Es construeixen piles amb un elèctrode d'hidrogen i amb un altre el potencial del qual volem conèixer, i es mesura la fem de la pila.



- Eixa fem serà el potencial estàndard de l'altre elèctrode.

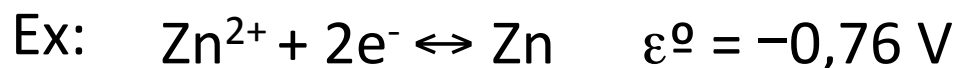


Es tabulen **potencials estàndard (ε°) de reducció**



Sèrie electroquímica

A major ε° , major tendència a reduir-se té l'espècie oxidada del parell redox (més oxidant és).



Més tendència a reduir-se; més oxidant

Potencials de reducció

tabulats



La fem d'una pila es calcula com: $\varepsilon^\circ_{\text{Pila}} = \varepsilon^\circ(\text{càtode}) - \varepsilon^\circ(\text{ànode})$

[reducció]

[oxidació]

Ex: $\varepsilon^\circ_{\text{Pila}} = 0,34 - (-0,76) = 1,10 \text{ V}$

Perquè funcione la pila (**reacció espontània**): $\varepsilon^\circ_{\text{Pila}} > 0$

9.3.- Quines de les següents espècies químiques poden ser reduïdes pel Pb(s)? Co^{2+} , Cr^{3+} , Al^{3+} , I_2 , Cu^{2+} , Ag^+ .

Dades: $\varepsilon^\circ(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) = -0,13 \text{ V}$

$\varepsilon^\circ(\text{Co}^{2+}/\text{Co}) = -0,28 \text{ V}$ $\varepsilon^\circ(\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}) = -0,74 \text{ V}$ $\varepsilon^\circ(\text{Al}^{3+}/\text{Al}) = -1,66 \text{ V}$

$\varepsilon^\circ(\text{I}_2/\text{I}^-) = 0,54 \text{ V}$ $\varepsilon^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34 \text{ V}$ $\varepsilon^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,80 \text{ V}$

A major ε° , més afavorida està la reacció de reducció → càtode

Si volem que el Pb(s) redueixca altres espècies, ell (Pb) s'ha d'oxidar → ànode, per tant: $\varepsilon^\circ(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) < \varepsilon^\circ_i$

Podran ser reduïdes: I_2 , Cu^{2+} , Ag^+

$$\varepsilon^\circ_{\text{Pila}} = \varepsilon^\circ(\text{càtode}) - \varepsilon^\circ(\text{ànode}) > 0$$

4. DEPENDÈNCIA DE LA FEM AMB LES CONCENTRACIONS. EQUACIÓ DE NERNST

Si les condicions no són estàndard, quant val la fem?

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln Q \quad [\text{Tema 3}]$$

$$\Delta G = -n F \varepsilon$$

$$\Delta G^0 = -n F \varepsilon^0$$



$$-n F \varepsilon = -n F \varepsilon^0 + RT \ln Q$$

$$\varepsilon = \varepsilon^0 - \frac{RT}{nF} \ln Q$$

Equació de Nernst

A 25°C :

$$\varepsilon = \varepsilon^0 - \frac{0,0592}{n} \log Q$$



1920 Premi Nobel de Química

“En reconeixement al seu treball en termoquímica”.



Walther Hermann Nernst
(1864-1941)

[<http://nobelprize.org/chemistry/laureates/1920/index.html>]

Altres aplicacions de l'equació de Nernst



Obtenció de constants d'equilibri de reaccions redox

En l'equilibri: $\varepsilon = 0$ i $Q = K_{eq}$

$$\varepsilon = \varepsilon^0 - \frac{0,0592}{n} \log Q$$

$$0 = \varepsilon^0 - \frac{0,0592}{n} \log K_{eq}$$

$$K_{eq} = 10^{\left(\frac{n\varepsilon^0}{0,0592} \right)}$$

5. TIPUS D'ELÈCTRODES

5.1. Elèctrodes actius

- Participen en el funcionament de la pila.
- Es gasten o es formen a mesura que es produeix la reacció.

Ex: pila Daniell \Rightarrow Elèctrodes de Zn i Cu ($\text{Zn} + \text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{Cu}$)

5.2. Elèctrodes inerts

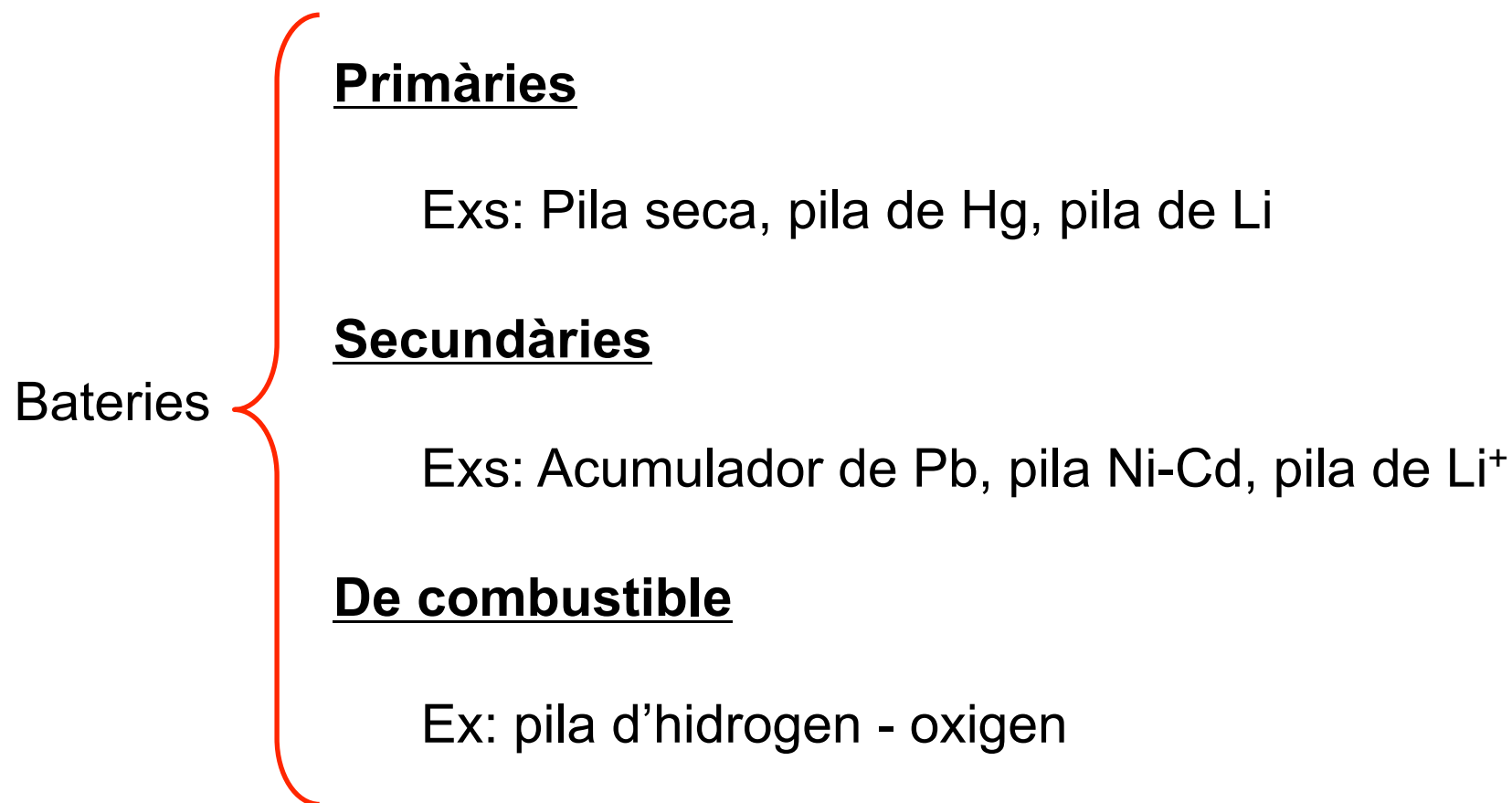
- No participen directament en la reacció química de la pila.
- Donen el suport on té lloc la transferència d'e⁻.

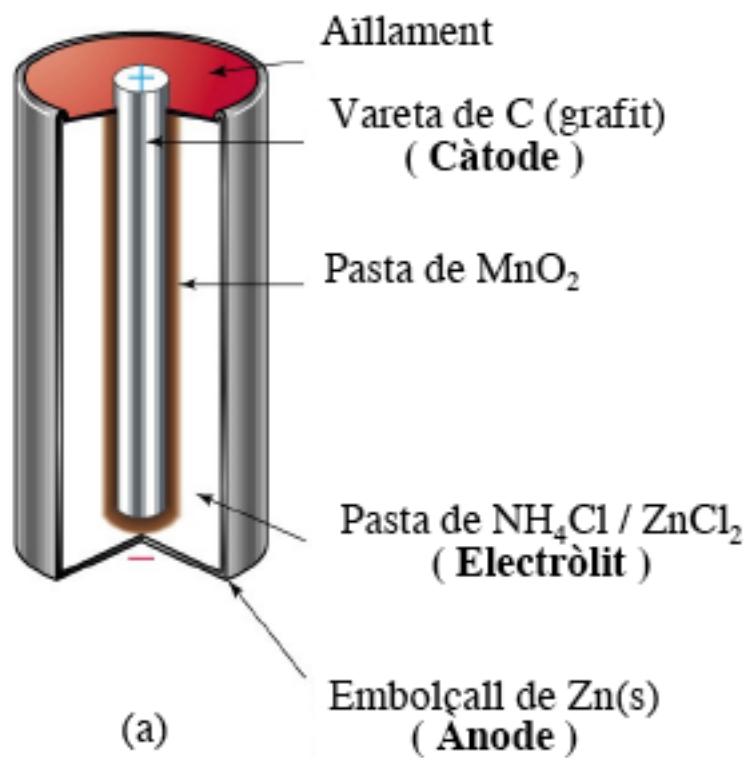
Ex: Vareta de Pt (ànode) ($\text{Ag}^+ + \text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Ag} + \text{Fe}^{3+}$)

5.3. Elèctrodes de gas

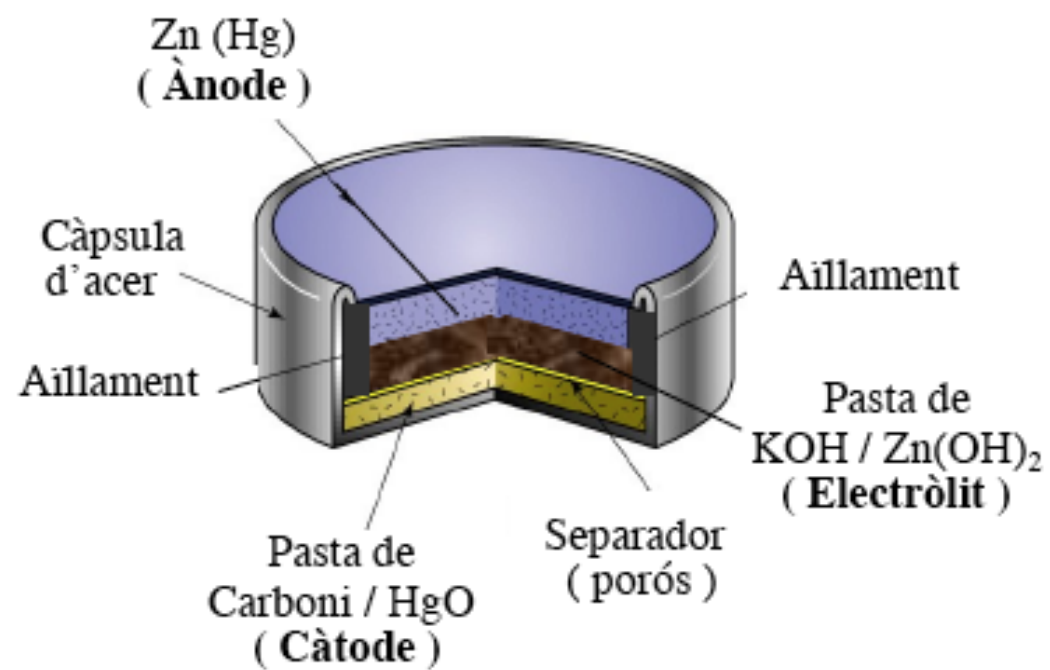
- En aquests participa una espècie gasosa. Ex: elèctrode d'hidrogen

5. PILES COMERCIALS





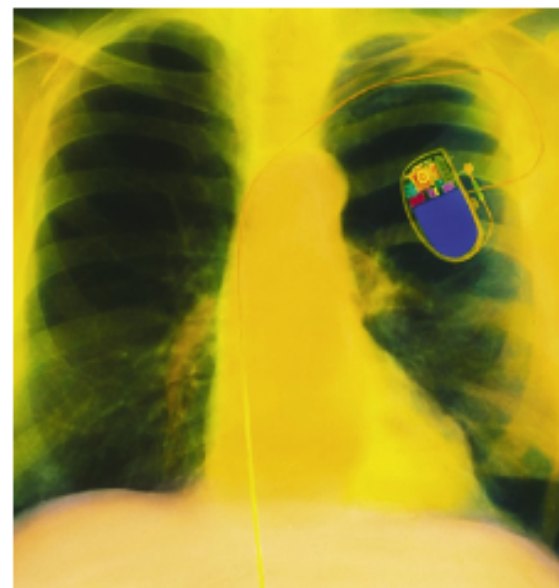
Pila seca o de Leclanché. (a) Composició. (b) Aspecte extern.



Pila de mercuri.

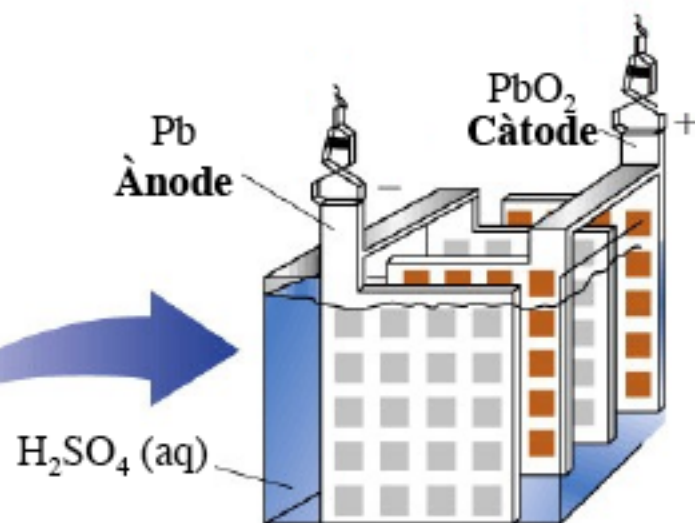
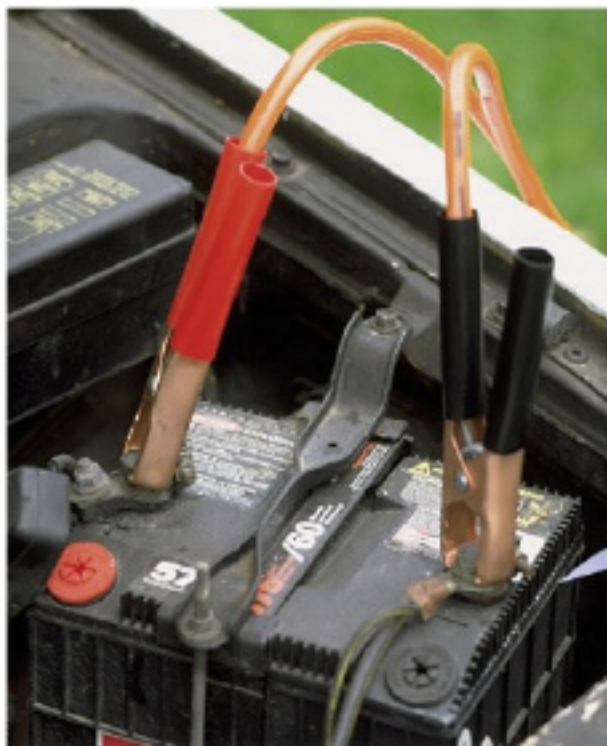


(a)

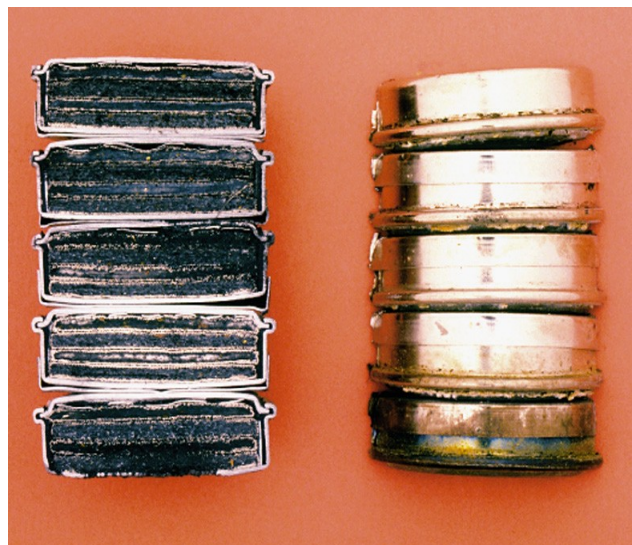


(b)

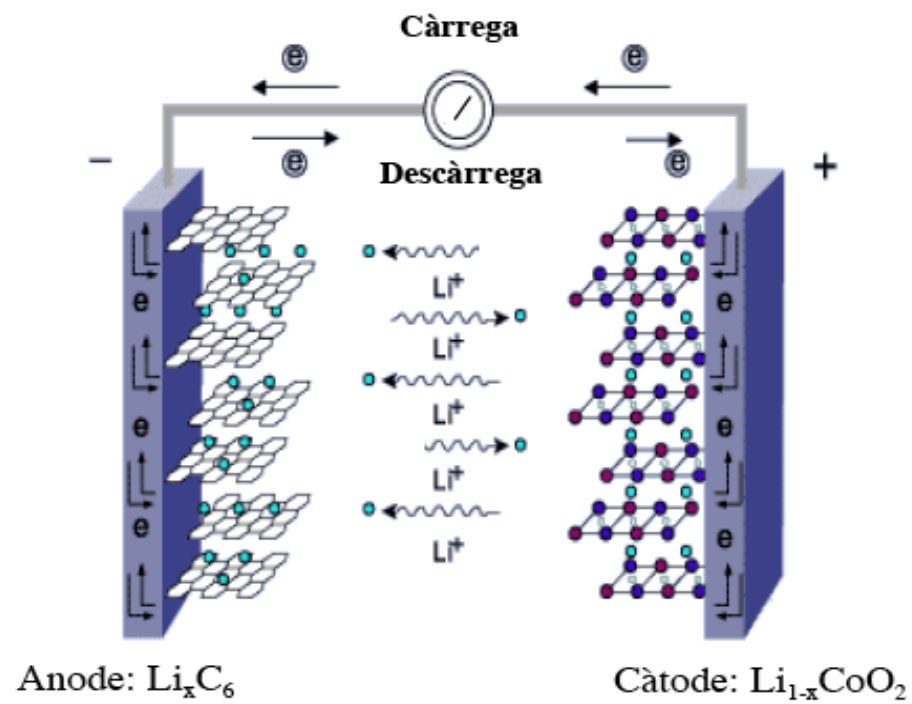
(a) Tipus de piles de liti. (b) Imatge de raigs X que mostra un marcapassos alimentat per una pila de liti.



Acumulador o bateria de plom. Es representen dues plaques anòdiques i dues plaques catòdiques connectades en sèrie.

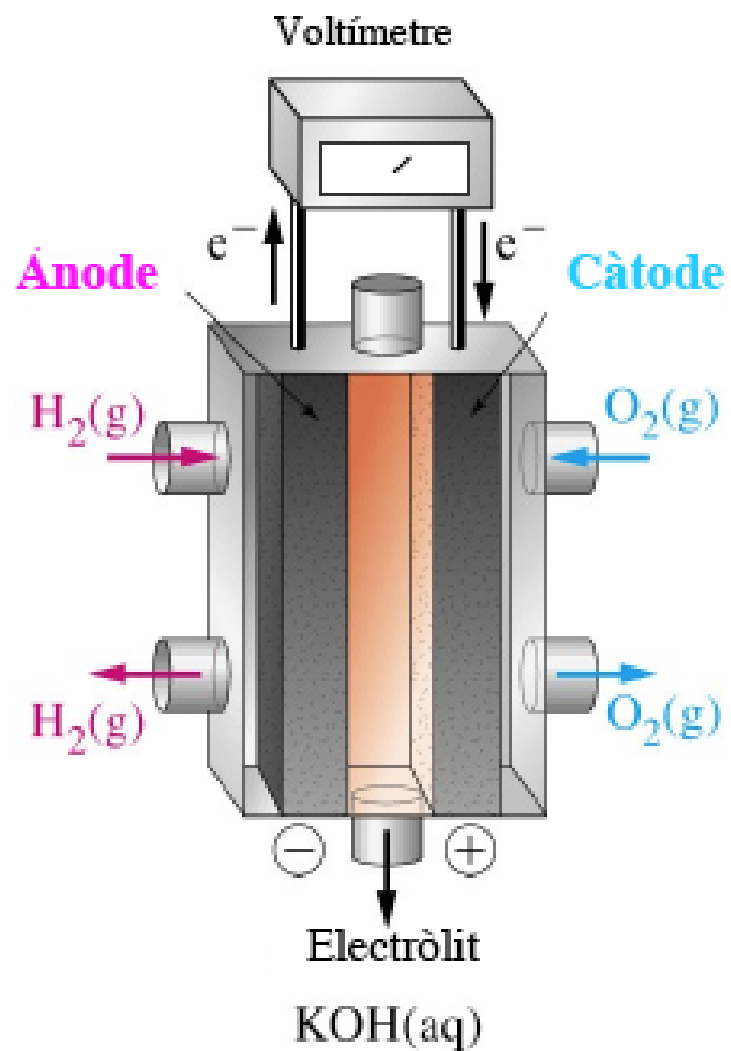


Pila de níquel-cadmi.



-
- O (Oxigen)
 - Co (Cobalt)
 - Li^+ (Ió liti)

Esquema d'una pila de ió liti.



Pila de combustible hidrogen-oxigen

7. FENÒMENS DE CORROSIÓ

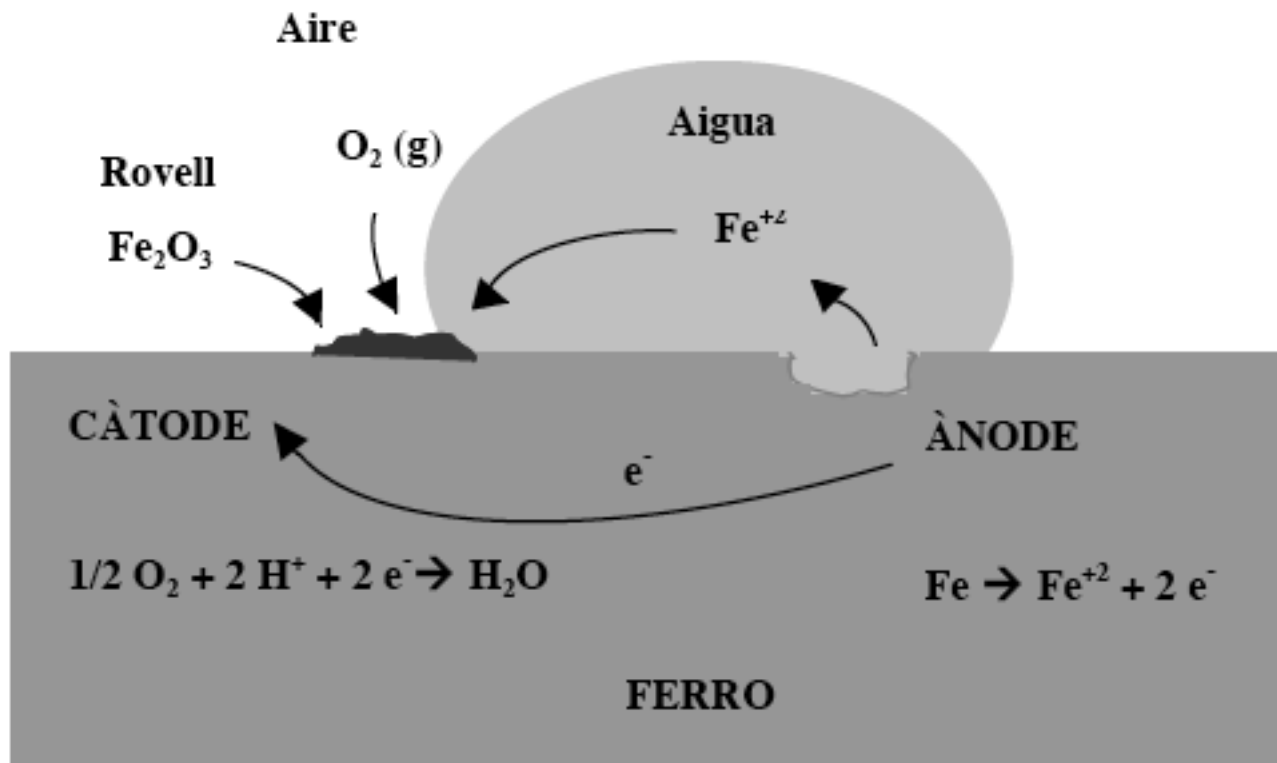
Què és la corrosió?

Quines són les semireaccions implicades?

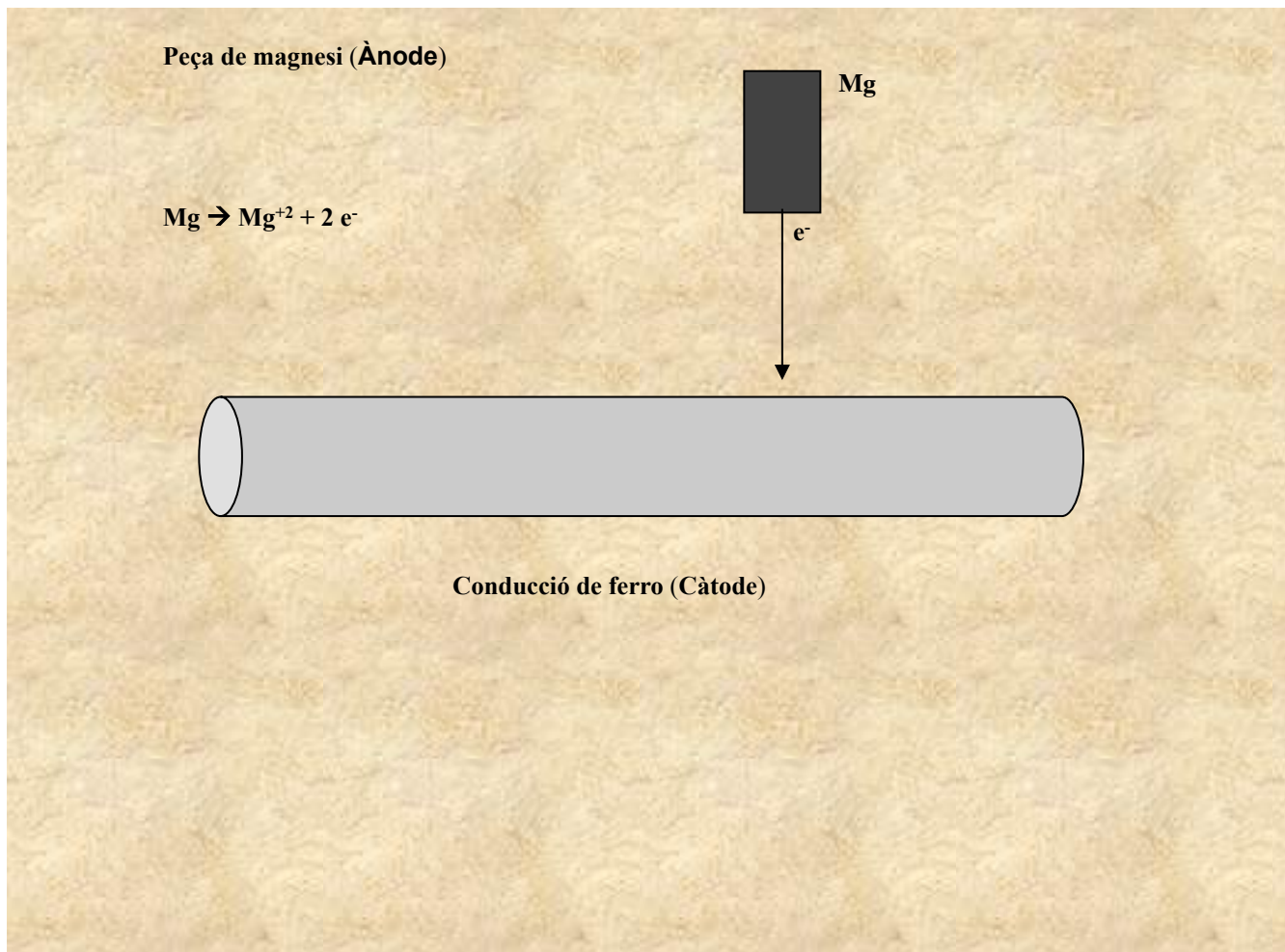
Quines reaccions posteriors originen el rovell?

Com es pot prevenir?

- Recobriments
- Galvanitzat
- Protecció catòdica



Representació esquemàtica del procés de corrosió del ferro.



Protecció catòdica d'una conducció de Fe amb una peça de Mg.

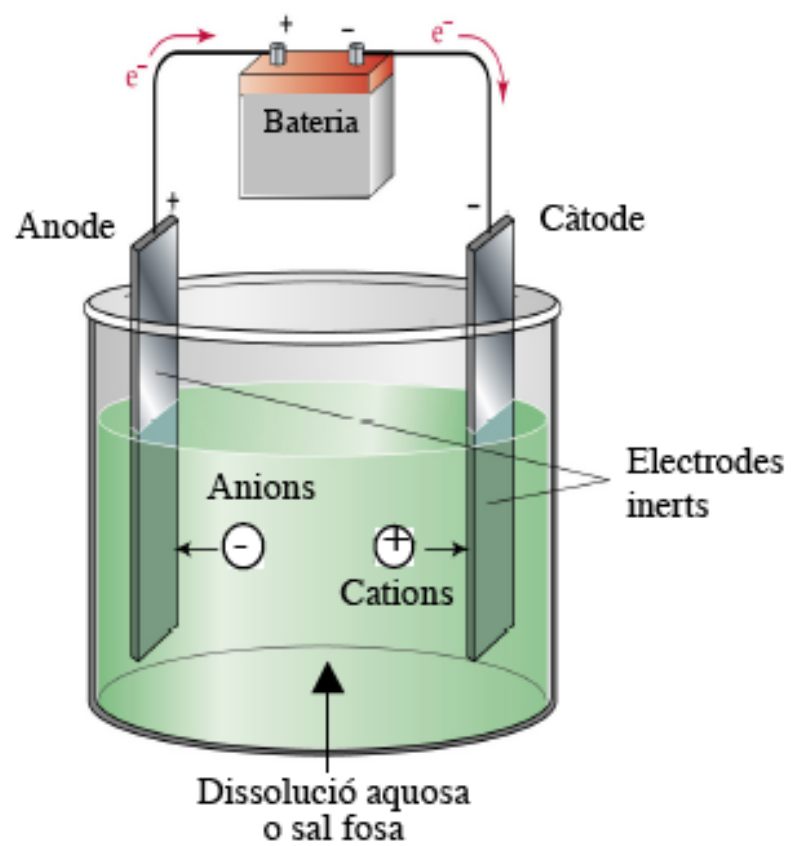
8. CEL·LES O PILES ELECTROLÍTIQUES

ELECTRÒLISI : Conversió d'energia elèctrica en energia química

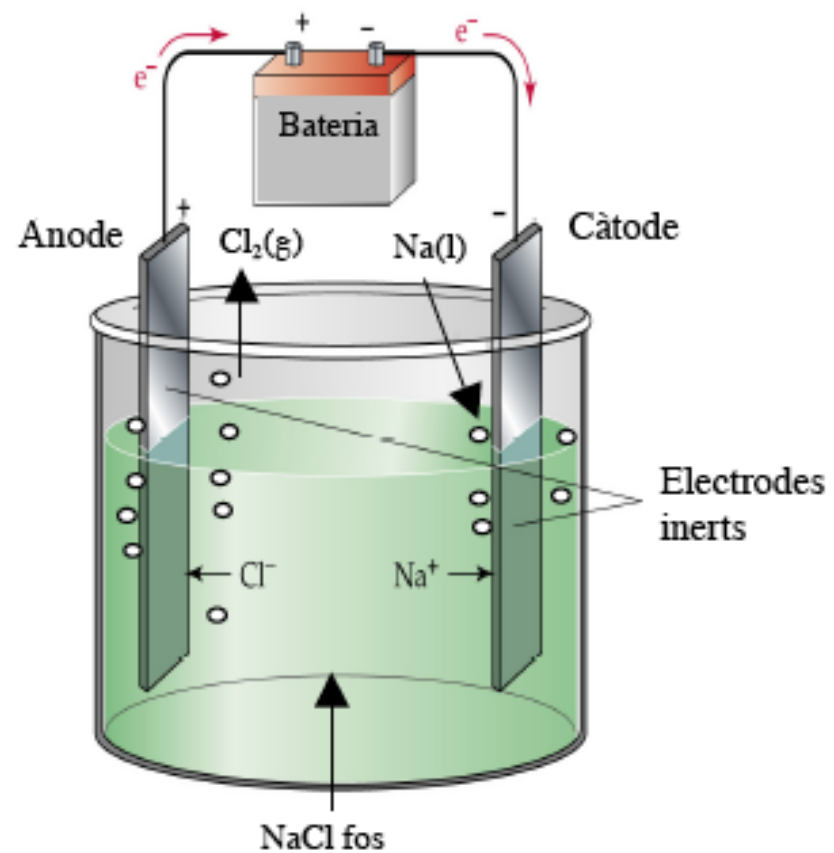
PILES ELECTROLÍTIQUES: Inversió d'una reacció redox espontània

APLICACIONS DE L'ELECTRÒLISI:

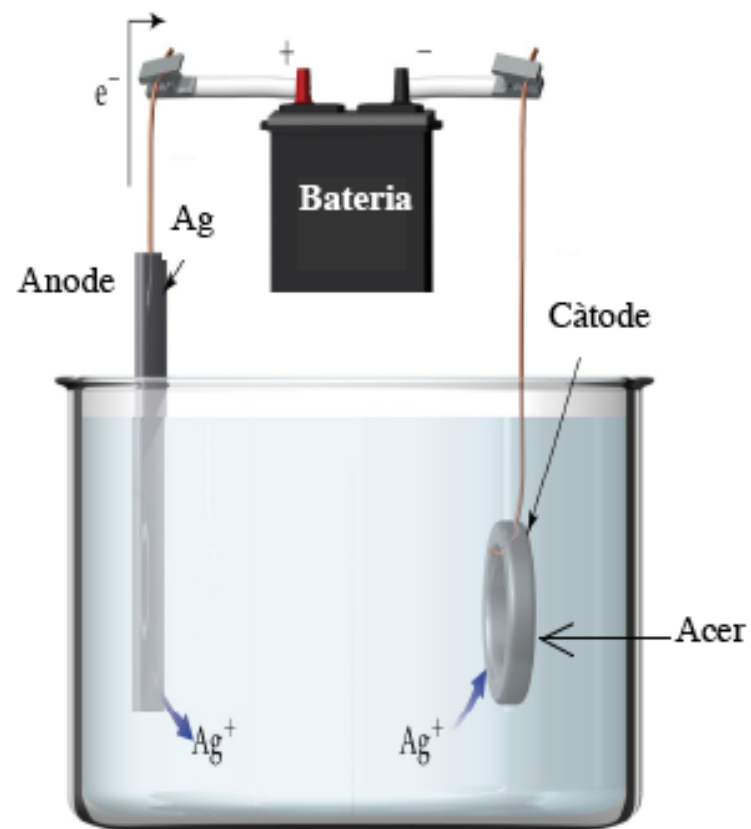
- Obtenció industrial de metalls
- Electrorecobriment



Representació d'una pila electrolítica.



Electròlisi del clorur de sodi fos.



Electrorecobriments d'argent d'una peça d'acer.

QUÍMICA GENERAL II

(Grau de Química)

Tema 10

La velocitat del canvi químic

Termodinàmica química

Estudia l'equilibri i l'espontaneïtat dels processos

No informa de la rapidesa amb què es produeixen

Cinètica química

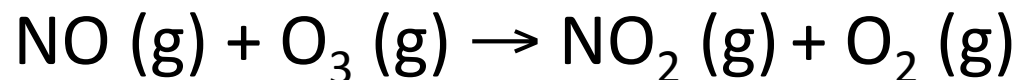
Part de la química que estudia la velocitat

amb què transcorren les reaccions químiques

CONTINGUT

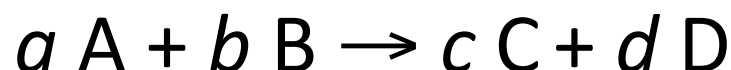
1. Velocitat de reacció i equació de velocitat
2. Dependència de la velocitat de reacció amb la concentració. Equació de velocitat
3. Equacions integrades de cinètiques senzilles
4. Determinació de les equacions cinètiques
5. Mecanismes de reacció
6. Influència de la temperatura sobre la velocitat de reacció. Equació d' Arrhenius
7. Catàlisi

1. VELOCITAT DE REACCIÓ



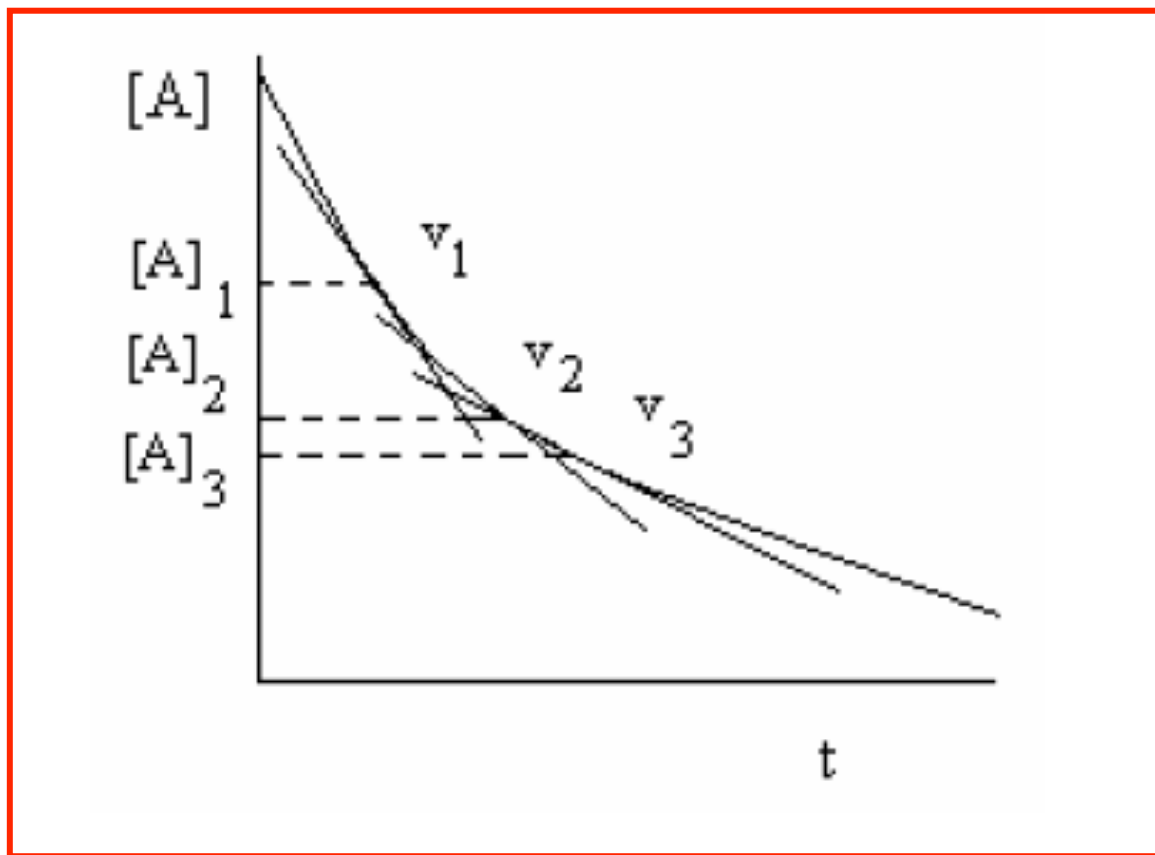
Velocitat
de
reacció

$$v = -\frac{d[\text{NO}]}{dt} = -\frac{d[\text{O}_3]}{dt} = \frac{d[\text{NO}_2]}{dt} = \frac{d[\text{O}_2]}{dt}$$



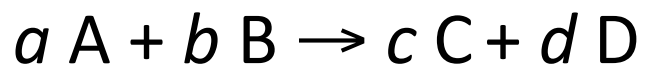
$$v = -\frac{1}{a} \frac{d[\text{A}]}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{d[\text{B}]}{dt} = \frac{1}{c} \frac{d[\text{C}]}{dt} = \frac{1}{d} \frac{d[\text{D}]}{dt}$$

Representació gràfica de la velocitat de reacció



Pendent de la tangent de la corba **concentració - temps**

2. DEPENDÈNCIA DE LA VELOCITAT DE REACCIÓ AMB LA CONCENTRACIÓ. EQUACIÓ DE VELOCITAT



$$v = K [A]^m [B]^n$$

Equació de velocitat

Constant de
velocitat

Ordres parcials
de reacció

$m+n$
Ordre total de reacció

Unitats de K
 $M^{1-(m+n)} t^{-1}$

Es determinen experimentalment i no tenen relació amb l'estequiometria de la reacció.

3. EQUACIONS INTEGRADES DE CINÈTIQUES SENZILLES

$$v = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = k[A]^m[B]^n \quad \longrightarrow \quad \text{Equació diferencial}$$

Seria útil disposar d'**equacions integrades**, que donaren la variació de la concentració amb el temps.

Ex : $A \rightarrow \text{Productes}$; **Ordre 1** $[A] = c$

$$v = -\frac{dc}{dt} = Kc \quad ; \quad \int_{c_0}^c \frac{dc}{c} = \int_0^t -K dt$$

$$\ln c = \ln c_0 - Kt$$

Temps de vida mitjana ($t_{1/2}$): temps necessari perquè $[A]$ es reduïska a la meitat.

$$\ln \frac{c_0/2}{c_0} = -K t_{1/2} \quad \longrightarrow \quad t_{1/2} = \frac{\ln 2}{K}$$

Característiques cinètiques de reaccions senzilles: $A \rightarrow \text{Productes}$

Ordre	Unitats de K	Equació integrada	$t_{1/2}$
0	$M \cdot t^{-1}$	$[A] = [A]_0 - Kt$	$[A]_0/2K$
1	t^{-1}	$\ln[A] = \ln[A]_0 - Kt$	$\ln 2/K$
2	$M^{-1} \cdot t^{-1}$	$1/[A] = 1/[A]_0 + Kt$	$1/K[A]_0$

4. DETERMINACIÓ DE LES EQUACIONS CINÈTIQUES

Experimentalment mesurem la variació de la concentració (o una magnitud relacionada amb ella) amb el temps.



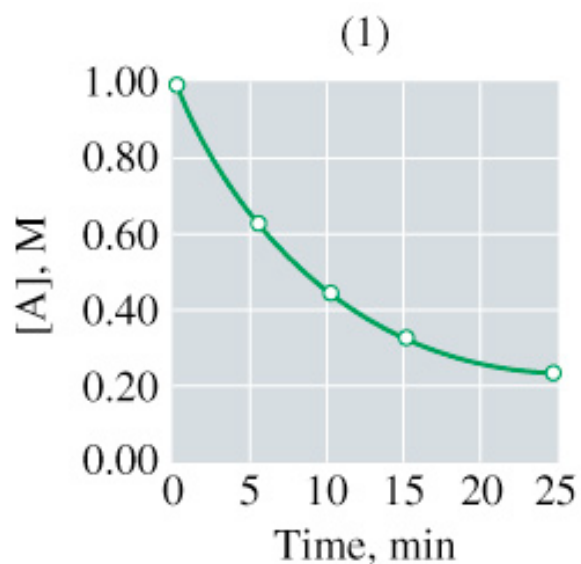
Com obtenir, a partir de les dades cinètiques l'equació de velocitat?

a) Mètode de les lleis integrades de velocitat

b) Mètode de la velocitat inicial

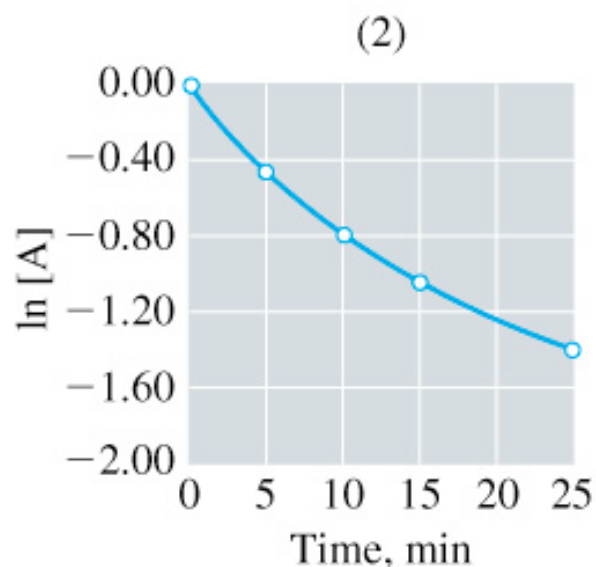
a) Mètode de les lleis integrades

Suposem un ordre qualsevol i determinem quina variació s'ajusta millor a una **línia recta**.



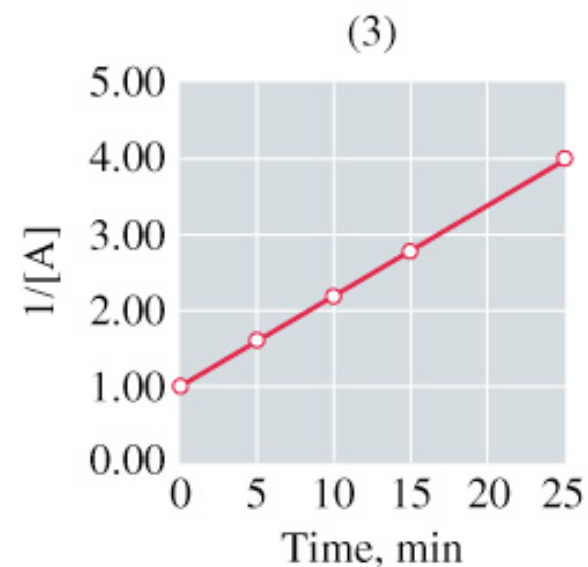
Ordre 0

$$[A] = [A]_0 - K t$$



Ordre 1

$$\ln[A] = \ln[A]_0 - K t$$



Ordre 2

$$1/[A] = 1/[A]_0 + K t$$

a) Mètode de la velocitat inicial



Per determinar **n**: diferents experiments amb la mateixa [B].

Per determinar **m**: diferents experiments amb la mateixa [A].

Coneguts **n** i **m** determinem **K**

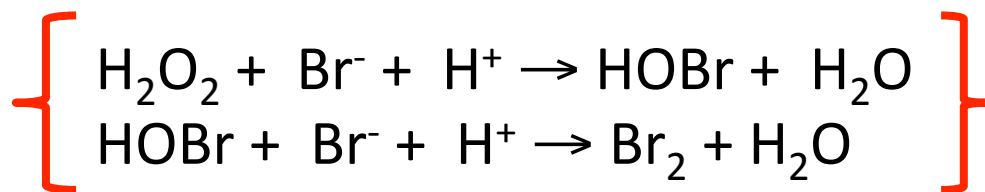
5. MECANISMES DE REACCIÓ

De quina forma les molècules de reactiu es converteixen en productes?

Com podem explicar l'ordre d'una reacció?

Reaccions en **una sola etapa**: $\text{NO (g)} + \text{O}_3 \text{ (g)} \rightarrow \text{NO}_2 \text{ (g)} + \text{O}_2 \text{ (g)}$

Reaccions en **diverses etapes**: $\text{H}_2\text{O}_2 + 2 \text{Br}^- + 2 \text{H}^+ \rightarrow \text{Br}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$



Mecanisme: Conjunt d'etapes per les quals transcorre una reacc. qca.
Cada etapa del mecanisme \Rightarrow **Procés elemental**

Br^- , H_2O_2 , H^+ : **reactius**
 Br_2 , H_2O : **productes**

HOBr : **intermedi de reacció**

Molecularitat: Nombre de molècules que participen com a reactius en un procés elemental.

Importància: En un procés elemental, l'ordre coincideix amb la molecularitat.

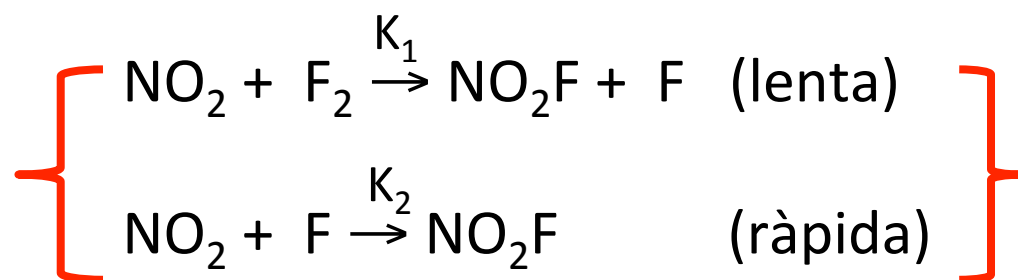
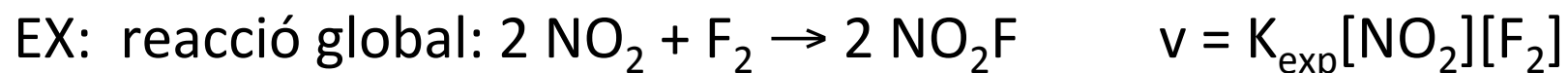


Permet determinar la llei de velocitat a partir del mecanisme de reacció.

- a) Aproximació de l'etapa limitadora.
- b) Aproximació de l'estat estacionari.

a) Aproximació de l'etapa limitadora

Considerem com a velocitat de la reacció global la velocitat de l'etapa elemental més lenta (etapa determinant).



$$v_{\text{determ.}} = K_1 [\text{NO}_2][\text{F}_2] = v$$

b) Aproximació de l'estat estacionari

Suposar que la concentració dels intermedis de reacció es manté constant durant la major part de la reacció.

6. INFLUÈNCIA DE LA TEMPERATURA SOBRE LA VELOCITAT DE REACCIÓ

Moltes reaccions s'acceleren a mesura que augmenta T.



Com varia K amb T?

En molts casos:

$$K = Ae^{-E_a/RT}$$

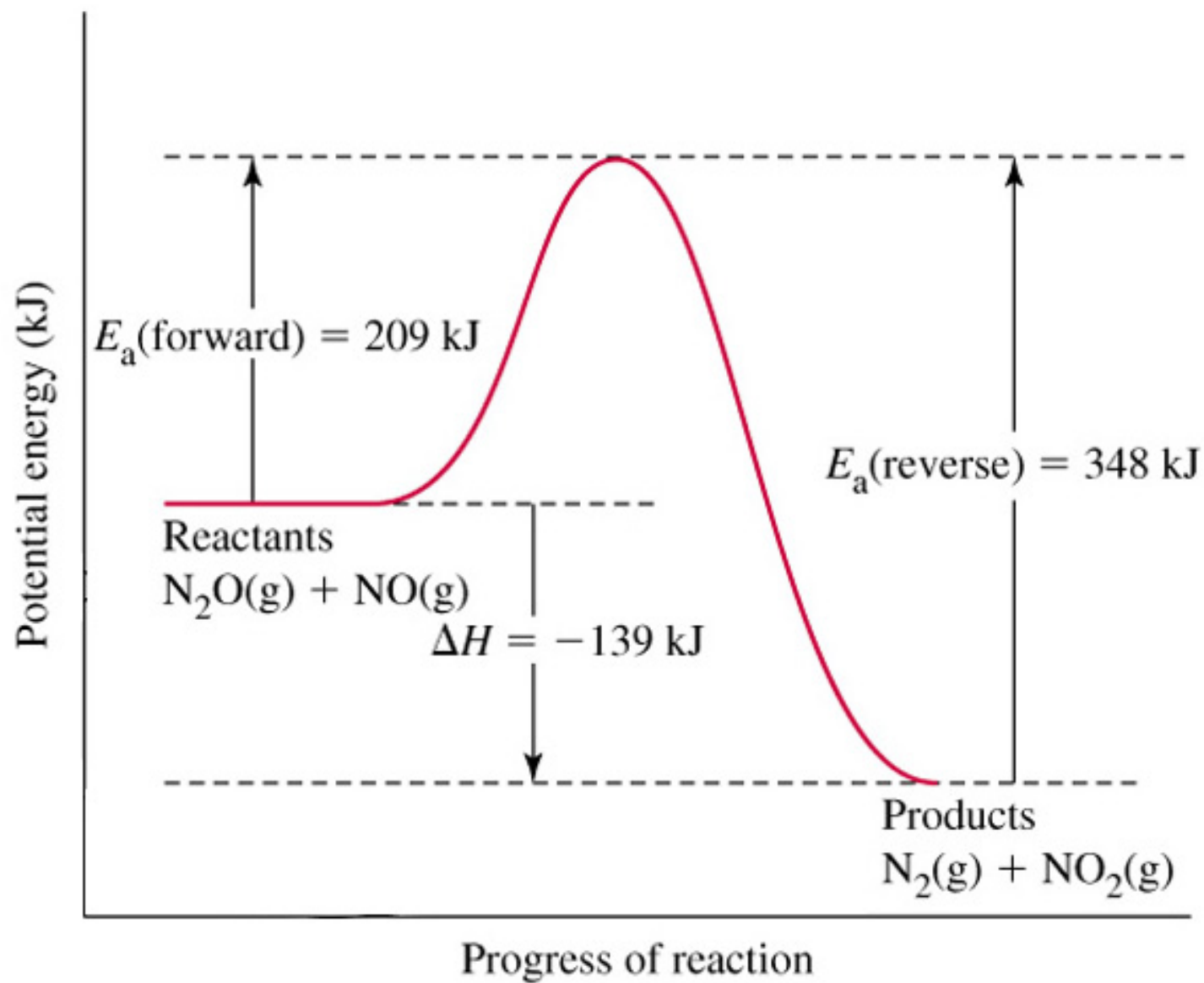
Equació d'Arrhenius

Factor de freqüència

(relacionat amb la freqüència de les col·lisions i la probabilitat que tinguin una orientació favorable)

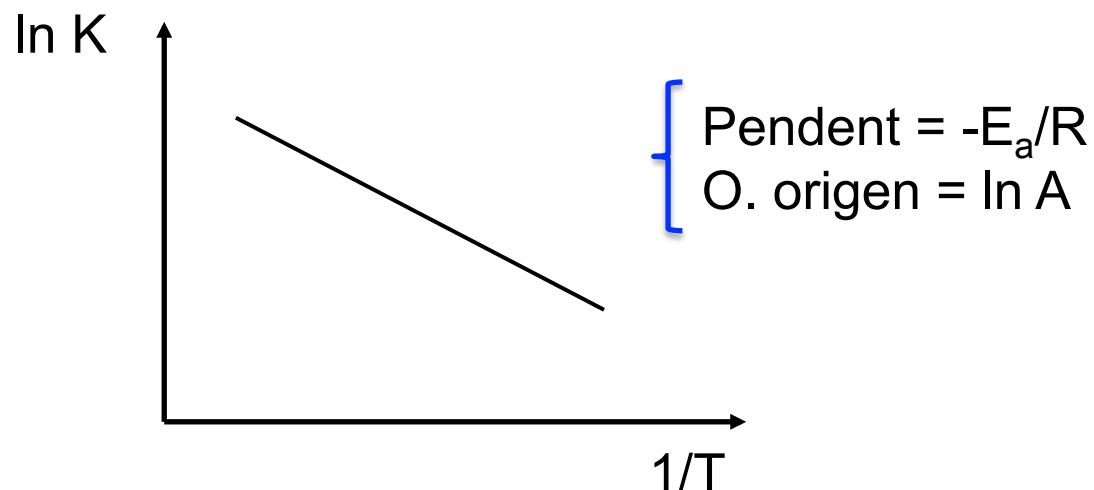
Energia d'activació

(energia mínima que es requereix per a iniciar una reacció química)



Si tenim valors de K a diverses temperatures:

$$K = Ae^{-E_a/RT} ; \quad \ln K = \ln A - \frac{E_a}{RT}$$



Si tenim valors de K (K_1 i K_2) a dues temperatures (T_1 i T_2):

$$\left. \ln K_1 = \ln A - \frac{E_a}{RT_1} ; \quad \ln K_2 = \ln A - \frac{E_a}{RT_2} \right\} \quad \ln \left(\frac{K_1}{K_2} \right) = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

7. CATÀLISI

Què és un catalitzador?

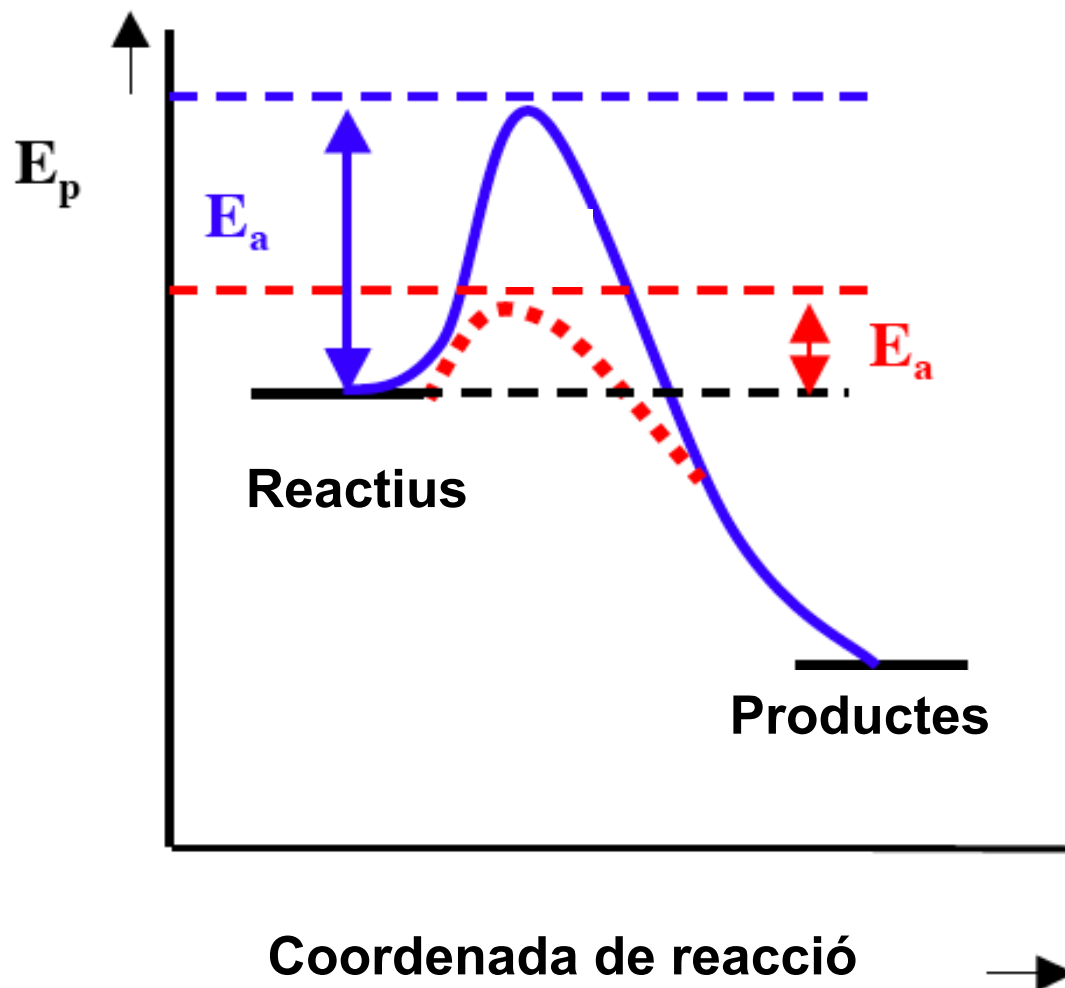
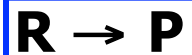
Com actua?

Tipus de catàlisi:

- Homogènia
- Heterogènia
- Enzimàtica

MECANISME GENERAL DE LA CATÀLISI

Reacció no catalitzada



Reacció catalitzada



Amb catalitzador

..... $[\text{C}] = \text{cte}$



↓ E_a

El **catalitzador** proporciona un camí de reacció amb una energia d'activació menor

Un catalitzador és una substància que accelera una reacció però no es consumeix.

Reacció sense catalitzar \longrightarrow $R_1 + R_2 \rightarrow P_1 + P_2$

Reacció **catalitzada per C** \longrightarrow

$$\begin{array}{l} R_1 + \text{C} \rightarrow P_1 + \text{I} \\ R_2 + \text{I} \rightarrow P_2 + \text{C} \\ \hline R_1 + R_2 \rightarrow P_1 + P_2 \end{array}$$

Característiques d'un catalizador:

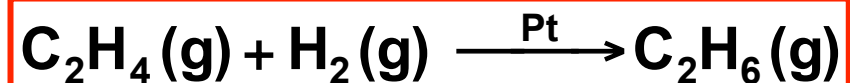
- Petites quantitats provoquen un increment important de la veloc. de reacc.
- No modifica els paràmetres termodinàmics de la reacció.
- Solen ser bastant específics.

CATÀLISI HOMOGÈNIA. El catalitzador i el sistema reactiu es troben en la mateixa fase.

Fase gasosa: NO (monòxid de nitrogen) catalitza la destrucció de la capa d'ozó

Fase líquida: catàlisi àcid-base

CATÀLISI HETEROGÈNIA. El catalitzador i el sistema reactiu es troben en diferent fase. Generalment el catalitzador és sòlid.



CATÀLISI ENZIMÀTICA. És la més específica i té lloc en els éssers vius.